



**Diogo António da Costa Termistores de diamante para aplicações
e Veiga Esteves biomédicas**



Diogo António da Costa e Veiga Esteves **Termistores de diamante para aplicações biomédicas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais e Dispositivos Biomédicos – 2º Ciclo, realizada sob a orientação científica do Dr. Miguel Ângelo da Costa Neto, estagiário de Pós Doutoramento do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e sob a co-orientação científica do Dr. Filipe José Alves de Oliveira, Investigador Auxiliar do Laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro.

Para a minha família e amigos.

o júri

Presidente

Prof. Dr. Francisco Manuel Lemos Amado
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Francisco José Santiago Fernandes Amado Caramelo
Professor Auxiliar da Faculdade de Medicina de Universidade de Coimbra

Dr. Filipe José Alves de Oliveira
Investigador Auxiliar do Laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro

Dr. Miguel Ângelo da Costa Neto
Estagiário de pós-doutoramento no Departamento de Engº Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Dr. Miguel Neto e ao Dr. Filipe Oliveira por me terem orientado e apoiado neste trabalho, sem o qual este não teria sido realizado. Um agradecimento também ao Prof. Dr. Rui Silva pela oportunidade que me concedeu e que espero ter aproveitado. Um agradecimento especial à MSc Ermelinda Salgueiro por toda a ajuda, apoio, motivação e disponibilidade durante todo o trabalho. Agradeço também a todas as pessoas que interferiram no meu trabalho (nomeadamente o grupo de trabalho do Prof. Dr. Rui Silva, e todas as que se disponibilizaram para realizar os mais variados testes que necessitei)

Um agradecimento à minha família, que sempre me apoiou neste percurso e que espero não ter desiludido.

Um obrigado também a todos os meus amigos com os quais passei momentos inesquecíveis e que sempre foram fonte de motivação.

palavras-chave

Termistores, diamante micro e nanocristalino, HFCVD, nitreto de silício, aplicações biomédicas

Resumo

O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um termistor de diamante CVD (chemical vapour deposition) dopado com boro, através da deposição de um filme por deposição química em fase de vapor assistida por filamento quente (HFCVD) num substrato cerâmico de nitreto de silício (Si_3N_4). O objectivo deste termistor é a sua aplicação na biomedicina, nomeadamente na medicina dentária, funcionando como um sensor de temperatura na ajuda ao diagnóstico à vitalidade dos dentes.

A adição de boro foi realizada através da dissolução de B_2O_3 em etanol, sendo o transporte da mistura realizado com argon através de um borbulhador.

Os substratos de nitreto de silício foram produzidos através de uma mistura de pós comerciais de 89,3% α - Si_3N_4 (Starck Grade C) + 7,0% Y_2O_3 (Starck Grade M11) + 3,7% Al_2O_3 (ALCOA CT-3000SG) em um meio de isopropanol.

A suspensão resultante foi seca e peneirada, de seguida foi sujeita a uma maquinação através de pressão uniaxial isostática, sendo sinterizada sem pressão aplicada numa atmosfera de nitrogénio. Este tipo de substrato apresenta-se como um candidato ideal para deposição de diamante, devido á sua elevada dureza, mas sobretudo devido ao seu coeficiente de expansão térmica ser bastante próximo do diamante. Os substratos sofreram um tratamento superficial prévio através de dois métodos: riscagem mecânica (ou manual) com um pó de diamante monocristalino com granulometria entre 0,5-1 μm , e de seguida uma riscagem em ultrasons numa suspensão de diamante em etanol com a granulometria de 15 μm , com o objectivo de ajudar à nucleação do filme no substrato.

Através do método de análise de Taguchi criou-se uma matriz de ensaios através de uma tabela L9, com o objectivo de saber as condições ideais de deposição HFCVD para obter o comportamento eléctrico desejado. Foram variadas condições como a razão CH_4/H_2 e Ar/H_2 , a pressão, a distância do substrato ao filamento.

A caracterização dos filmes foi feita por microscopia electrónica de varrimento (SEM), difracção de raios-X, e espectroscopia Raman. Através de SEM foi observado que existe uma grande variedade a nível morfológico e de tamanho de grão. Também foi possível medir a espessura de filme a sua taxa de crescimento.

Através de DRX (LIBAD) foi analisada a cristalinidade dos filmes e o tamanho de cristalite, e de espectroscopia Raman a sua qualidade e fases de carbono (sp^2/sp^3).

Foram também realizados testes eléctricos com o objectivo de saber o comportamento eléctrico dos filmes, nomeadamente a sua variação da resistência com a temperatura, e calculando o valor de B, um factor que avalia a variação da resistência em função da temperatura, para um dado um material.

Através do método Taguchi foram conseguidas as condições óptimas e foram construídos dois termistores com contactos ohmicos de WC. O seu comportamento foi comparado com o de um termistor comercial de 10k Ω . O seu comportamento quando sujeito a ciclos contínuos de aquecimento e arrefecimento, revelou tempos de resposta bastante mais rápidos do que o termistor comercial. Decréscimos na ordem dos 31% e 67% foram conseguidos para os termistores T1 e T2 respectivamente em ciclos de aquecimento, ao passo que no arrefecimento foram conseguidos decréscimos na ordem dos 77% e 46% para T1 e T2. Os ciclos foram feitos num intervalo de temperatura entre os 24°C e os 32°C.

Estes resultados suportam a aplicabilidade de termistores de diamante na medicina dentária com melhorias significativas no diagnóstico.

Keywords

Termistor, diamond, micro and nanocrystalline, silicon nitride, biomedical applications

Abstract

The present work aimed at the development of a diamond based termistor, using the Hot Filament Chemical Vapour Deposition (HFCVD) technique. The boron doped diamond coatings were deposited on silicon nitride based ceramics. These devices were developed bearing in mind biomedical applications, namely in dentistry, working as a temperature sensor to help in the teeth vitality diagnose.

Boron addition in the gas mixture was accomplished by the dissolution of B_2O_3 in ethanol, carried along with argon through a bubbler.

Silicon nitride (Si_3N_4) based ceramic substrates were obtained by mixing commercial powders α - Si_3N_4 (Starck grade C), Y_2O_3 (Starck grade M11) and Al_2O_3 (ALCOA CT-3000SG) in a 89,3%/7,0%/ 3,7% weight proportion, in an isopropyl alcohol media. The resulting suspension was dried and sieved, consolidated by uniaxial and isostatic pressing and finally pressureless sintered in a nitrogen atmosphere.

The Si_3N_4 substrates are an ideal candidate for diamond deposition, due to their high hardness and toughness, but specially for possessing a thermal expansion coefficient close to that of diamond. Prior to diamond deposition the ceramic surface was pretreated with a manual scratching with a 0,5-1 μm diamond powder and then sonicated in a 15 μm diamond suspension in ethanol, to increase the diamond nucleation density.

A Taguchi matrix was designed to study the HFCVD diamond deposition parameters, using a L9 orthogonal array, where CH_4/H_2 and Ar/H_2 gas ratios, the pressure and the substrate-filament distance were used as controllable factors.

The characterization of the coatings was performed by SEM, XRD and μ -Raman spectroscopy. SEM allowed the evaluation of the coatings morphology and thickness (cross-sectional micrographs), thus the determination of the growth rate. XRD (LIBAD) allowed the determination of the grain size for nanocrystalline diamond, as well as the crystallographic orientation. μ -Raman spectroscopy allowed the evaluation of the carbon phase content (sp^2/sp^3) in the coatings.

The electrical behavior of the films was accessed, namely the dependence of the resistance with the temperature, allowing the calculation of the B parameter, which is a set parameter of each material, for a given range of temperature.

Using the Taguchi Method the optimal Diamond deposition conditions were achieved and two diamond thermistors were built with WC ohmic contacts. Their electrical behavior was compared to that of a commercial thermistor with resistances of the order of $10\text{k}\Omega$. However, their electrical response to cyclic heating and cooling steps evidence much faster response times. Decreases in response time on the order of 31% and 67% were achieved respectively for T1 and T2 upon heating, and 77% and 46% for respectively T1 and T2 thermistors during cooling in the temperature range of $24\text{-}32^\circ\text{C}$.

These results support the applicability of diamond based thermistors in the field of dentistry with significant improvements in the diagnose accuracy.

Índice

Lista de tabela	iv
Lista de figuras	vi
Introdução	1
Capítulo 1 – Revisão bibliográfica	5
1. Termistores	6
1.1. Termistores NTC e PTC	6
1.2. Características dos termistores	8
1.2.1. Coeficiente de resistência-temperatura (α)	8
1.2.2. Factor de dissipação (δ)	8
1.2.3. Constante de tempo, τ	9
1.2.4. Dependência da resistência com a temperatura	9
1.2.5. Auto-aquecimento dos termistores NTC	10
2. Diamante	10
2.1. Estrutura do diamante	10
2.2. Propriedades e aplicações	11
2.3. Diamante sintético	12
2.3.1. Filmes de diamante	13
2.3.1.1. Processo de síntese para o diamante CVD	14
2.4. HFCVD – <i>Hot filament chemical Vapour deposition</i>	15
2.4.1. Nucleação e crescimento	16
2.5. Substratos para deposição de filmes de diamante	18
2.5.1. Substratos cerâmicos à base de nitreto de silício, Si_3N_4	19
2.5.1.1. Síntese de nitreto de silício	20
3. Diamante dopado com boro	20
4. Termistores de diamante	21
5. Dente e sua vitalidade	22
5.1. O dente humano	22
5.1.1. A hidrodinâmica do dente	23

5.2. Métodos de avaliação de vitalidade	24
5.3. Testes de sensibilidade	25
5.3.1. Testes térmicos	25
5.3.1.1. Testes a frio	25
5.3.1.2. Testes a quente	26
Referencias bibliográficas do capítulo 1	28
 Capítulo 2 – Parte experimental	 33
1. Produção dos substratos de nitreto de silício	34
2. Deposição de diamante	35
2.1. Preparação de substrato	35
2.2. Reactor HFCVD	35
2.2.1. Incorporação de boro	37
2.3. Criação de contactos eléctricos e deposição de diamante não dopado	37
3. Caracterização dos cerâmicos revestidos com diamante CVD	39
3.1. Caracterização morfológica e estrutural das amostras	39
3.1.1. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	39
3.1.2. Difracção de raio-X (DRX)	39
3.1.3. Espectroscopia Raman	40
3.2. Caracterização eléctrica dos filmes	42
3.2.1. Sistema de testes eléctricos do dispositivo	42
Referencias bibliográficas do capítulo 2	44
 Capítulo 3 – Resultados e discussão	 47
1. Deposição HFCVD	48
2. Caracterização das amostras	49
2.1. Caracterização microestrutural	49
2.1.1. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	49
2.1.2. Difracção de raio-X (DRX)	52
2.1.3. Espectroscopia Raman	54
2.2. Caracterização eléctrica	56
2.3. Analise Taguchi	57

3. Termistores de diamante	60
3.1. Calibração	60
3.2. Testes <i>in vitro</i>	62
Referencias bibliográficas do capítulo 3	67
 Capítulo 4 – Conclusões e trabalho futuro	 69

Lista de tabelas

Capítulo 1 – Revisão bibliográfica

Tabela 1.1 – Propriedades do diamante [adaptado de 10, 15]	12
Tabela 1.2 – Classificação de diversos metais utilizados como substratos, de acordo com a sua interacção com o carbono [39]	18
Tabela 1.3 – Propriedades físicas do nitreto de silício [adaptado de 45]	20

Capítulo 2 – Parte experimental

Tabela 2.1 – Principais planos DRX do diamante [1]	40
--	----

Capítulo 3 – Resultados e discussão

Tabela 3.1 – Tabela Taguchi L9 com as condições de deposição das amostras	48
Tabela 3.2 – Tamanho de cristalite das amostras obtidos por LIBAD	51
Tabela 3.3 – Espessura de filme e taxa de crescimento	51
Tabela 3.4 – Valores de figura de mérito “ <i>figure of merit</i> ” (FOM)	55
Tabela 3.5 – Valores de B retirados das medidas eléctricas realizadas a 30°C e 50°C	56
Tabela 3.6 – Condições de deposição das duas amostras finais	60
Tabela 3.7 – Valores de B retirados de medidas eléctricas entre os 30°C e os 50°C	61

Lista de figuras

Capítulo 1 – Revisão bibliográfica

Figura 1.1 – Comparação entre vários sensores [2].	7
Figura 1.2 – Comparação entre estrutura do diamante e da grafite [12]	11
Figura 1.3 – Equilíbrio de fases do diamante e da grafite [adaptado de 21]	13
Figura 1.4 – Processo de deposição por CVD	14
Figura 1.5 – Esquematização do processo HFCVD para o diamante [adaptado de 36]	17
Figura 1.6 – Mecanismo de crescimento de diamante CVD em ambiente de hidrogénio [adaptado de 35]	18
Figura 1.7 – Curva resistência-temperatura típica de um termistor de diamante [58]	22
Figura 1.8 – Imagem de SEM em secção transversal mostrando os tubos longitudinais da dentina [62]	22

Capítulo 2 – Parte experimental

Figura 2.1 – Equipamento de HFCVD utilizado	36
Figura 2.2 – Esquematização de deposição nas laterais e na parte inferior do substrato	38
Figura 2.3 – Esquema do dispositivo criado	38
Figura 2.4 – Esquematização do sistema de testes montado: a) bombas de água, b) reservatório de água quente c) reservatório de água fria, d) válvulas de esferas e) dente, f) dispositivo termistor, g) multímetro.	42
Figura 2.5 – Sistema montado para realizar os testes: a) bombas de água, b) reservatório de água quente c) reservatório de água fria, d) válvulas de esferas e) dente, f) dispositivo termistor	43
Figura 2.6 – Termistor em contacto com dente de porco durante um ensaio.	43

Capítulo 3 – Resultados e discussão

Figura 3.1 – Micrografias obtidas por SEM das várias amostras (1 a 9)	50
Figura 3.2 – Micrografia da secção transversal da amostra 7	52
Figura 3.3 – Difractogramas de raios-X típico das amostras (1 a 9)	52
Figura 3.4 – Espectros DRX dos planos (111) (a) e (220) (b) da amostras 1 a 9	53
Figura 3.5 – Espectros Raman das amostras, 1 a 9.	54

Figura 3.6 – Análise estatística de sinal/ruído para as várias condições de deposição	58
Figura 3.7 – Exemplo do estudo estatístico realizado no âmbito da análise Taguchi	58
Figura 3.8 – Gráfico final da análise da tabela Taguchi em termos de resistência e valor de B	59
Figura 3.9 – Termistor comercial (TC) a), e os termistores de diamante (T1 e T2) b) e c)	61
Figura 3.10 – Curva de calibração da amostra T1, T2 e TC	61
Figura 3.11 – Curva temperatura vs tempo para a amostra T1	63
Figura 3.12 – Curva temperatura vs tempo para a amostra T2	63
Figura 3.13 – Curva temperatura vs tempo para o termistor comercial (TC)	64

Introdução

Os termistores são conhecidos pela sua grande sensibilidade a pequenas variações de temperatura. Tal como outros dispositivos que medem variações de temperatura, como é o caso do termopar e dos sensores RTD (*resistance temperature detector*), a resistência do termistor varia com as alterações de temperatura. Sendo assim este tipo de dispositivo pode ser utilizado como um sensor de temperatura bastante preciso. A diferença entre o termopar, o RTD e o termistor, é que este último apresenta uma sensibilidade muito maior do que os outros dispositivos mencionados anteriormente.

Os materiais normalmente utilizados na construção de termistores são misturas de materiais cerâmicos e ligantes poliméricos. Contudo também é possível encontrar termistores, nomeadamente os NTC (*negative temperature coefficient*) compostos por uma mistura de óxidos metálicos, como é o caso do manganês, níquel, cobalto, ou ferro. Um parâmetro bastante importante a ter em conta na escolha de um termistor, e que mede a sensibilidade deste, é o valor do factor B. Este factor é directamente dependente do material e correlaciona a resistência com a temperatura. Outros factores dos termistores a ter em conta são o coeficiente de resistência-temperatura, o factor de dissipação, a constante de tempo ou o auto aquecimento do mesmo.

Assim, é necessário que o material utilizado combine excelentes propriedades de condução térmica e eléctrica. Os filmes de diamante apresentam-se como um excelente candidato, tendo propriedades de condução térmica excelentes. Contudo o diamante é um isolador eléctrico, apresentando uma banda proibida bastante grande, de cerca de 5,45 eV. Este factor levou a que em 1973 se desenvolvesse o primeiro diamante monocristalino dopado com boro. A introdução de um dopante como o boro na rede cristalina do diamante transforma-o num semiconductor do tipo-p. Se a estas propriedades se aliar o facto de o diamante ser quimicamente inerte e biocompatível, é óbvio que este se torna num material de excelência para um termistor aplicável em biomedicina. Os substratos à base de cerâmicos de nitreto de silício devido às suas propriedades físicas e à sua compatibilidade com o diamante apresentam-se como um excelente substrato para a deposição de filmes de diamante por CVD (*chemical vapour deposition*)

Uma das técnicas existentes para deposição de diamante CVD é a deposição química em fase de vapor assistida por filamento quente (HFCVD). Esta apresenta bastantes vantagens como o seu baixo custo, fácil capacidade de operação e a possibilidade de depositar em formas mais ou menos complexas.

Neste trabalho desenvolveu-se um termistor de diamante em substrato de nitreto de silício para aplicações biomédicas, nomeadamente aplicação na medicina dentária como um sensor de temperatura. Este dispositivo apresenta inúmeras vantagens em relação aos métodos utilizados actualmente pela medicina dentária, tais como a sua elevada precisão e sensibilidade a pequenas variações de temperatura.

Actualmente a capacidade de um médico dentista conhecer a vitalidade de um dente através da sua temperatura encontra-se bastante limitada. Sendo assim, o dispositivo aqui apresentado constitui uma inovação. Devido à sua grande robustez, precisão e sensibilidade permitirá um diagnóstico mais rápido e preciso

No Capítulo 1 deste trabalho é feita uma revisão bibliográfica no que diz respeito aos termistores e as suas características, aos filmes de diamante e à técnica de HFCVD e ainda à composição do dente. O movimento dos seus fluidos que permite conhecer a sua vitalidade através da temperatura. No Capítulo 2 é explanada a parte experimental desenvolvida no trabalho. No Capítulo 3 é feita a apresentação e discussão dos resultados mais relevantes decorrentes do trabalho laboratorial. O Capítulo 4 é referente às principais conclusões deste trabalho.

Capítulo 1

Revisão bibliográfica

1. Termistores

1.1. Termistores NTC e PTC

Um termistor é um tipo de resistência cujo valor varia significativamente com a temperatura. O termo deriva da junção das palavras temperatura e resistência.

Os termistores são largamente usados para limitar o valor da corrente de um circuito e componentes eléctricos, protecção de sobrecorrente, podendo também ser utilizados em circuitos de controlo de temperatura. O material normalmente usado na construção de um termistor é constituído por uma liga composta por materiais cerâmicos e ligantes poliméricos. A temperatura de trabalho de um termistor é geralmente baixa, entre os -90°C e 130°C . Deste modo, estes dispositivos têm sido largamente utilizados como sensores em diversas áreas, nomeadamente na biomedicina, para, entre outras aplicações, medição da temperatura corporal, colocação em cateteres intravenosos, dispositivos para análise do sangue [1] e também na medicina dentária. Contudo, em algumas aplicações, são necessários tempos de resposta em serviço bastante rápidos, não podendo ser utilizados os termistores disponíveis comercialmente.

Existem, basicamente, dois tipos de termistores:

- i) NTC (*negative temperature coefficient*) - com o aumento da temperatura a resistência do termistor diminui;
- ii) PTC (*positive temperature coefficient*) – a resistência do termistor aumenta com o aumento de temperatura.

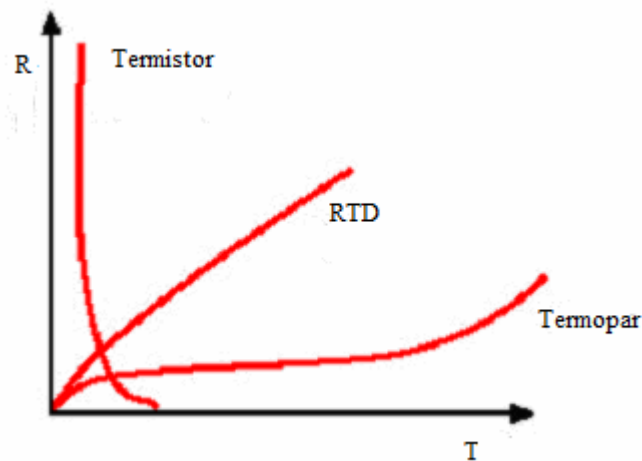


Figura 1.1 – Comparação entre vários sensores [2].

Através da análise da figura 1.1 verifica-se que os termistores são muito mais sensíveis à variação de temperatura (apresentando uma curva do tipo exponencial), do que outros sensores existentes no mercado como os RTD (*resistance temperature detectors*) e os termopares. Os RTD são formados por metais como o níquel a platina ou ligas de níquel e platina, enquanto que os termopares para baixas temperaturas são usualmente constituídos por ligas à base de cobre, cromo e níquel. Os termistores são formados por semicondutores cerâmicos em que a sua composição varia mediante a classificação do termistor, NTC ou PTC.

Os NTCs são normalmente formados por uma mistura sólida de óxidos metálicos, nomeadamente manganês, níquel, cobalto, cobre, ferro e outros metais. Esta mistura é depois sinterizada a elevadas temperaturas. A temperatura e o tempo de sinterização variam consoante a mistura de óxidos utilizada. O controlo da resistência, e do coeficiente de temperatura pode ser feito através da variação da composição e microestrutura da mistura de óxidos utilizada [3]. A variação da resistência em função da temperatura é directamente dependente da composição e microestrutura dos materiais envolvidos, o que obriga a um rigoroso controlo da composição química dos mesmos. Esta limitação pode ser contornada recorrendo a novos materiais, evitando assim a utilização de misturas de óxidos metálicos.

O desenvolvimento de semicondutores de elevada banda proibida, como é o caso do diamante, permitiu que se fabricassem sensores e dispositivos para utilização em aplicações que exigem temperaturas elevadas. Mais recentemente foram desenvolvidos

circuitos híbridos, utilizando componentes cristalinos de carboneto de silício (SiC) [4], filmes de diamante dopados com boro [5-7], alumínio policristalino dopado [8], e filmes em multicamadas utilizando carboneto de silício (SiC), diamante e silício (Si) para serem utilizados em termistores [9].

1.2. Características dos termistores

Os termistores possuem uma constante de tempo, que considera o tempo para que se atinja 63% do valor da próxima temperatura. Os termistores são sensores muito estáveis e sensíveis a variações pequenas de temperatura, podendo trabalhar numa gama de temperaturas na ordem dos 200°C [2]. Para termistores NTC a resistência pode variar entre valores inferiores a 100 Ω , até valores da ordem de 1M Ω .

1.2.1 Coeficiente de resistência-temperatura (α)

Uma forma de descrever o comportamento de um termistor NTC ou PTC é através da curva resistência-temperatura, que nos permite saber o coeficiente de resistência-temperatura, descrito através da equação 1.1. A unidade mais utilizada é %/°C.

$$\alpha = \frac{1}{R} \times \left(\frac{dR}{dT} \right) \quad [\%/^{\circ}\text{C}] \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Onde:

T = Temperatura (°C ou K)

R = Valor da resistência a uma temperatura T

1.2.2. Factor de dissipação (δ)

O factor de dissipação relaciona a potência que passa pelo termistor com a consequente subida de temperatura, traduzida pelo auto-aquecimento. A unidade utilizada é o mW/K. Este factor mede a potência necessária para aumentar em 1 K a temperatura de

um termistor em estado estacionário. Quanto maior for o factor de dissipação, maior o calor dissipado para o ambiente. Esta relação é descrita pela equação 1.2:

$$\delta = \frac{P}{\Delta T} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

1.2.3. Constante de tempo, τ

A constante de tempo é definida como o tempo de resposta do termistor quando sujeito a uma diferença de temperatura. Por outras palavras, quando o termistor é sujeito a uma variação de temperatura, o período de tempo entre a temperatura inicial e a temperatura imposta é definido pela constante de tempo.

1.2.4. Dependência da resistência com a temperatura

A dependência da resistência com a temperatura é descrita pela equação 1.3:

$$R_T = R_N \cdot e^{B \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_N} \right)} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Onde R_T é a resistência em Ohm (Ω) à temperatura T em Kelvin (K), R_N é a resistência em ohm (Ω) à temperatura T_N em Kelvin (K), e B é uma constante dependente do material do termistor NTC. Assim, o valor de B pode ser dado por,

$$B = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{R_1}{R_2} \quad (\text{Eq.1.4})$$

em que R_1 e R_2 são os valores de resistência para as temperaturas T_1 e T_2 .

1.2.5. Auto-aquecimento dos termistores NTC

O auto-aquecimento é uma limitação dos termistores NTC. Este fenómeno acontece quando a corrente que passa pelo dispositivo aumenta a sua temperatura, por efeito de Joule.

A capacidade de um termistor dissipar o calor gerado no seu interior depende directamente do seu tamanho, geometria e os materiais que o compõem. Assim, é fundamental o uso de materiais que possuam uma condutividade térmica elevada, permitindo a dissipação eficiente do calor gerado, não influenciando a medida de temperatura que se pretende realizar. De entre estes materiais, o diamante apresenta-se como um excelente candidato, visto ter a condutividade térmica mais elevada de todos os materiais, cerca de 5 vezes a do cobre.

2. Diamante

O diamante possui um conjunto de excelentes propriedades estruturais e mecânicas que possibilita a sua utilização numa vasta área de aplicações. Contudo, a utilização de diamante natural não é prática, não só devido ao seu preço, mas também à presença de defeitos que alteram as suas propriedades opto-eléctricas. Foi então necessário obter diamante sintético e na forma de revestimentos que fosse capaz de reproduzir as propriedades desejadas e cumprir as funções requeridas em cada aplicação.

2.1. Estrutura do diamante:

O diamante e a grafite, são duas formas alotrópicas de carbono puro, contudo são materiais muito diferentes, pois possuem uma estrutura cristalina distinta, e consequentemente propriedades bastantes distintas [10, 11]. Essas diferenças estruturais podem ser vistas na figura 1.2:

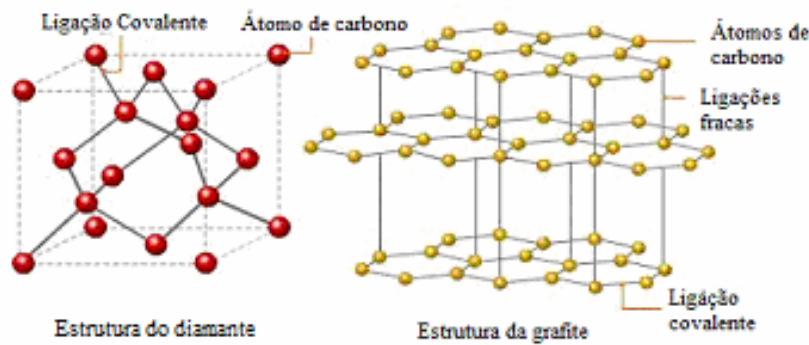


Figura 1.2 – Comparação entre estrutura do diamante e da grafite [12]

Esta diferença estrutural confere características tão díspares como o diamante ser o material mais duro presente na natureza enquanto a grafite é pouco dura, ou o diamante ser um isolador eléctrico ao passo que a grafite é condutora electricamente [13].

O diamante apresenta uma ligação carbono-carbono muito forte e uma estrutura covalente tridimensional, o que lhe confere a elevada dureza. O parâmetro de rede é de 3,56 Å e o comprimento de ligação de 1,54 Å. É uma estrutura tridimensional covalente na qual cada carbono possui coordenação tetraédrica formando ligações com os carbonos vizinhos, usando as quatro orbitais atómicas sp^3 [14].

2.2. Propriedades e aplicações

A combinação das excelentes propriedades mecânicas, físicas e químicas do diamante deve-se às fortes ligações que caracterizam a sua estrutura cristalina. O diamante apresenta a maior dureza ($\sim 100\text{GPa}$), condutividade térmica cinco vezes superior à do cobre ($20\text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), o que justifica a sua aplicação em dissipadores de calor, e maior módulo elástico de todos os materiais conhecidos, enquanto que a sua compressibilidade é das mais baixas [10, 11]. O diamante é quimicamente inerte para temperaturas até 1900 K na ausência de oxigénio. É um bom isolador eléctrico, como já foi referido, contudo quando dopado com certos elementos pode formar semicondutores tanto do tipo p como do tipo n, dependendo do dopante (por exemplo boro, fósforo ou azoto) [11, 15]. Assim, pode ser usado na fabricação de eléctrodos e circuitos electrónicos [16, 17]. O diamante é opticamente transparente para radiação na gama do visível, infra-vermelhos e microondas.

Tem uma constante dielétrica baixa [15]. As principais propriedades do diamante estão listadas na tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Propriedades do diamante [adaptado de 10, 15]

Propriedade	Valor	Unidade
Dureza	100	GPa
Resistência à compressão	> 110	GPa
Resistência à tracção	> 1,2	GPa
Densidade	3,52	gcm^{-3}
Módulo de Young	$1,22 \times 10^3$	GPa
Razão de Poison	0,2	Adimensional
Coeficiente de expansão térmica	$1,1 \times 10^{-6}$	K^{-1}
Condutividade térmica	20	$\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Constante dielétrica	5,7	Adimensional
Força dielétrica	1×10^7	Adimensional
Mobilidade de electrões	2000-2200	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Mobilidade de buracos de electrão	1600-1800	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-2}$
Banda proibida	5,45	eV
Resistividade	$10^{13}-10^{16}$	Ωcm

Devido ao conjunto de propriedades mecânicas, químicas e eléctricas, o diamante tem vindo cada vez mais a ser utilizado, em áreas tão diversas como a electrónica ou a medicina, em aplicações como ferramentas de cortes abrasivas, componentes estruturais, implantes médicos, detectores UV, dissipadores de calor etc [18, 19].

2.3. Diamante sintético

Existem duas técnicas distintas para produção de diamante sintético em laboratório: HPHT (*High pressure high temperature*) que utiliza alta pressão e alta temperatura [20] para produção de diamante, e CVD (*chemical vapour deposition*) que utiliza baixa pressão para o crescimento de filmes de diamante [20].

A técnica de HPHT, proposta pela *General Electric (GE)*, reproduz as condições nas quais o diamante é gerado no interior da terra [15, 19], originando essencialmente monocristais de grandes quilates. Estudos efectuados por *Eversole* [14] demonstraram que,

utilizando “grãos” de diamante numa atmosfera rica em monóxido de carbono, temperaturas na ordem dos 1000°C e baixa pressão, era possível depositar filmes de diamante. Estudos posteriores demonstraram que era possível depositar diamante tendo como base compostos voláteis ricos em carbono, tal como o metano (CH_4). Desta forma desenvolveu-se o processo de deposição por CVD [13], mais económico que o HPHT e que permite produzir policristais de diamante sobre superfícies. Na figura 1.3 comparam-se entre valores típicos de pressão e temperatura, utilizadas nas duas técnicas.

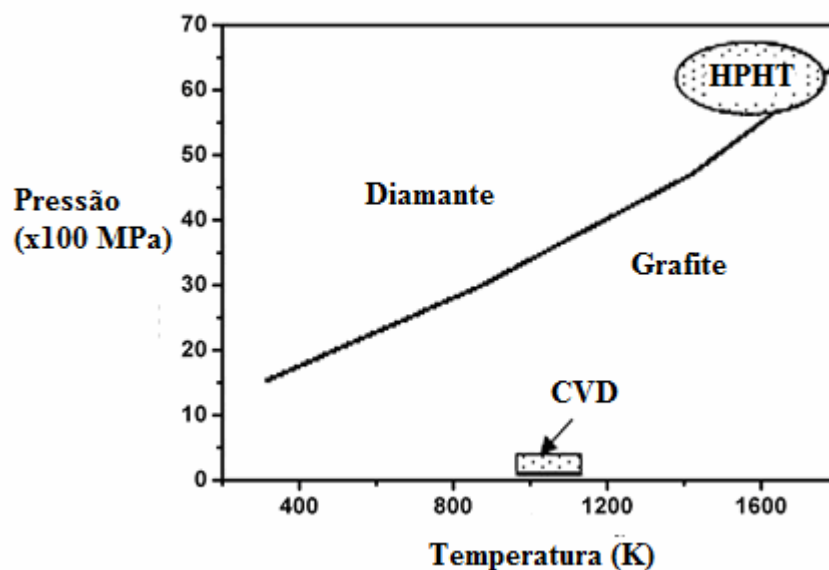


Figura 1.3 – Equilíbrio de fases do diamante e da grafite [adaptado de 21]

2.3.1. Filmes de diamante

Os filmes de diamante CVD são revestimentos finos de cristais de diamante crescidos a partir de uma fase gasosa, agregados sob a forma de um filme contínuo na superfície de um substrato (material onde vai ser depositado o filme). Os planos cristalográficos de crescimento de diamante mais comuns são o $\{1\ 1\ 1\}$ e $\{1\ 1\ 0\}$. Em condições especiais de crescimento pode ocorrer o plano $\{1\ 0\ 0\}$ [22]. O tamanho dos cristais, obtido por processos de CVD pode variar desde o tamanho microcristalino (MCD – *Microcrystalline Diamond*) entre 1 μm e 10 μm [23, 24], e o nanocristalino (NCD – *Nanocrystalline Diamond*) com cristais compreendidos entre 10 e 100 nm [25, 26]. Para filmes com tamanho de grão inferior a 10 nm usa-se a designação de diamante ultrananocristalino (UNCD – *Ultra Nanocrystalline Diamond*)

A orientação cristalográfica do filme de diamante pode ou não ocorrer segundo a orientação preferencial do substrato (epitaxial), dependendo das condições experimentais utilizadas [22, 27]. Durante o processo de crescimento do filme é normal surgirem imperfeições, desalinhamentos de grãos adjacentes, segregação de impurezas, ou formação de carbono amorfo [22, 27]. Este tipo de imperfeições ocorre essencialmente nas fronteiras de grão dos cristais, e diminui a qualidade cristalina do filme obtido.

2.3.1.1. Processo de síntese para o diamante CVD

Como já foi referido, esta técnica consiste na deposição de material sólido a partir de uma mistura de gases. Existem vários métodos de deposição química em fase vapor, sendo que a principal entre eles é o método de activação da fase gasosa, podendo ser activada termicamente, por plasma ou por combustão [15]

A figura 1.4 ilustra o processo de deposição de diamante por CVD.

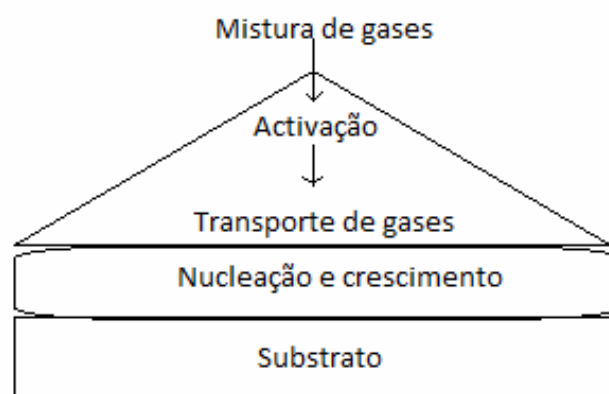


Figura 1.4 – Processo de deposição por CVD

A mistura de gases, contendo normalmente carbono e hidrogénio é injectada numa câmara e sujeita a uma fonte de activação. Esta pode ser térmica, por microondas ou por combustão de gases.

A deposição química em fase vapor de filmes é um processo no qual se dão reacções químicas na superfície do substrato aquecido. Este método permite a produção de revestimentos mono ou multicamada, nanoestruturados, com elevado controlo das

dimensões e microestrutura. Neste método são utilizadas temperaturas de processamento relativamente baixas ($< 1000^{\circ}\text{C}$). Este processo tem ainda a vantagem de permitir o revestimento de formas complexas, podendo ser utilizada nas mais variadas áreas, desde os semicondutores, dispositivos de conversão de energia, análise de processos corrosão entre outras aplicações [28].

2.4. HFCVD – *Hot filament chemical vapour deposition*

A técnica de Deposição Química em Fase Vapor assistida por Filamento Quente (HFCVD - *Hot filament chemical vapour deposition*) é uma técnica muito utilizada devido ao seu baixo custo operacional e simplicidade do equipamento. Outro factor que confere bastante importância a esta técnica é o facto de ser possível depositar em formas relativamente complexas (3D) e em superfícies de grande dimensão, quando comparada com as outras técnicas convencionalmente usadas na deposição de filmes finos [10, 19, 29].

Esta técnica baseia-se na activação térmica de filamentos metálicos com pontos de fusão elevados tais como tungsténio [30], o tântalo [31] ou o rénio [30]. Contudo este ultimo não forma carbonetos, pelo que tem tendência a expandir no aquecimento e a tornar-se frágil [15]. O rénio apresenta também um tempo de vida maior do que os outros dois materiais [19]. Contudo, tanto a utilização do rénio como do tântalo apresenta custos bastante elevados. O tungsténio apresenta um ponto de fusão mais elevado do que os outros dois materiais, cerca de 3400°C . Uma vez que a área de activação do filamento vai condicionar o volume do material depositado, o método mais utilizado é um sistema de multi filamentos obtendo-se assim uma região de activação maior, e como consequência uma deposição mais homogénea [10].

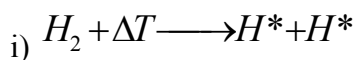
Verificou-se que os filamentos de tungsténio reagem com os gases precursores, afectando a sua estrutura e reduzindo o seu tempo de vida [15]. Sendo assim antes de se iniciar a deposição do diamante é necessário realizar-se um processo de carburização dos filamentos, com o objectivo de evitar a contaminação da amostra com tungsténio volatilizado do filamento [13]. O tempo de carburização depende do volume do reactor, da razão de gases e sobretudo da temperatura dos filamentos [13]. No processo de

carburização ocorre primeiro a formação de W_2C na parte exterior do filamento, seguindo-se a conversão W_2C/WC que vai do exterior para o interior do filamento [32]. Estas alterações na estrutura do filamento vão aumentar a sua resistência eléctrica. Contudo cuidados devem ser tomados depois da carburização uma vez que os filamentos estão muito frágeis devido à uma expansão volúmica na gama de 9% a 12% [32].

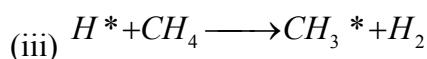
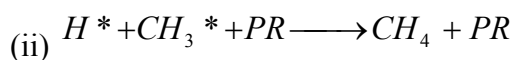
A temperatura do substrato também é um facto importante a controlar e deve estar compreendida entre os 600 e os 1000°C. Esta temperatura é conseguida através da radiação emitida pelos filamentos e/ou aquecimento independente do substrato. Controlar a temperatura do substrato é de elevada importância pois esta tem que ser suficientemente alta para permitir a difusão do carbono na superfície do substrato, iniciando assim o processo de formação do filme de diamante.

2.4.1. Nucleação e crescimento

A mistura de gases utilizada em HFCVD é composta por hidrogénio molecular e hidrocarbonetos. O metano é dos hidrocarbonetos o mais utilizado em concentrações que variam entre 1% e 7% em volume. Ao entrar em contacto com os filamentos quentes a mistura gasosa, é activada, produzindo espécies precursoras de diamante e dissociando o hidrogénio molecular em hidrogénio atómico [33]. A conversão de hidrogénio molecular em hidrogénio atómico através do contacto com os filamentos a uma temperatura superior a 1929°C [13]:



Esta conversão é fundamental pois é o hidrogénio atómico que vai realizar a remoção superficial das ligações sp^2 (grafite e carbono amorfo), estabilizando as ligações sp^3 (diamante) no substrato [13, 34]. Da activação de hidrocarbonetos resultam espécies activas que podem também reagir com o hidrogénio atómico presente no reactor (PR) [13]:



Esta interacção entre as espécies activas e o hidrogénio atómico é fundamental no processo de nucleação e crescimento de diamante. O facto de o hidrogénio atómico saturar os compostos que contêm carbono, e dessa forma permitir que os átomos de carbono formem o máximo de ligações C-C, fomenta a formação de diamante. O hidrogénio atómico liga-se preferencialmente às ligações sp^3 , e dessa forma, promove a formação de diamante impedindo a formação de grafite.

Os radicais e outras espécies reagem sobre a superfície do substrato, iniciando o processo de crescimento do filme. Por fim através de um processo difusivo, as espécies atingem a superfície do substrato onde se dá a nucleação do filme [35]. O processo é ilustrado na figura 1.5 e 1.6 [35 e 36].

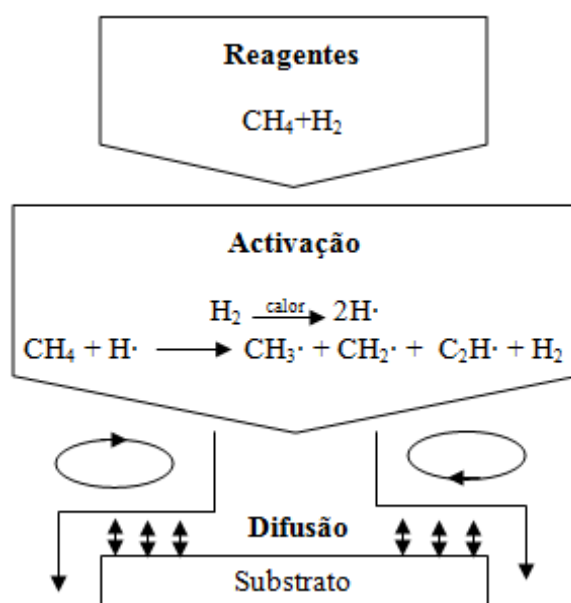


Figura 1.5 – Esquematisação do processo HFCVD para o diamante [adaptado de 36]

Esta competição constante entre espécies sp^3 e sp^2 ocorre devido às muitas reacções possíveis e ao facto de a cinética das mesmas estar fortemente ligada com outras variáveis como a composição da mistura, a pressão, o fluxo de gases, a geometria do reactor, o tempo de deposição e ainda a temperatura de substrato e de filamento [15]. Esta competição vai ditar a taxa de deposição e a qualidade do filme [15]. A região de activação fica a uma pequena distância dos filamentos [35], logo, como já foi referido, a distância do filamento ao substrato também é um factor com bastante importância.

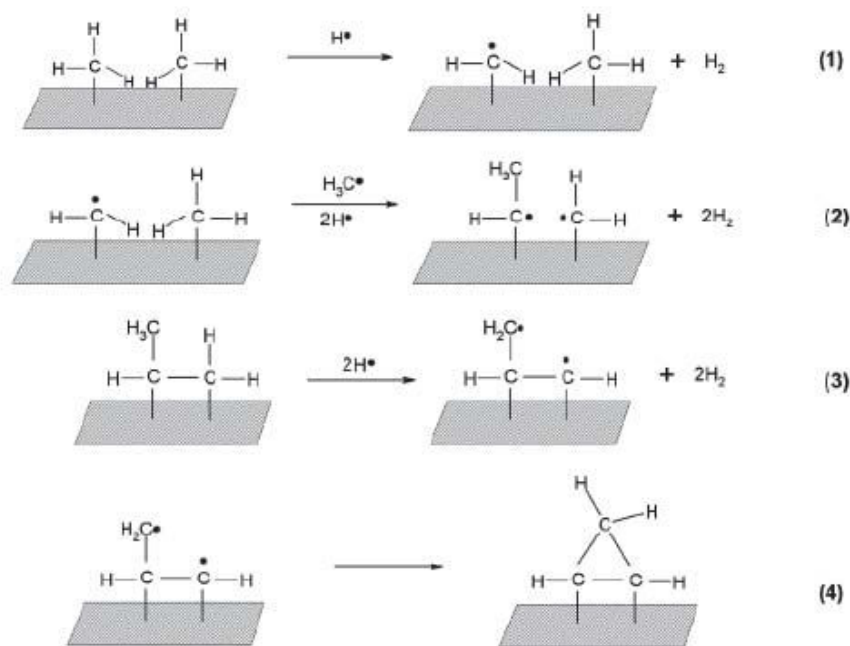


Figura 1.6 – Mecanismo de crescimento de diamante CVD em ambiente de hidrogénio
[adaptado de 35]

2.5. Substratos para deposição de filmes de diamante

O substrato utilizado como suporte à nucleação e crescimento do filme de diamante é de extrema importância para que se realize a deposição com boa adesão do filme. Contudo nem todos os materiais podem ser utilizados como substratos. Por exemplo, para o caso dos metais, estes podem ser classificados em três grupos, de acordo com a sua interação com o carbono, [39], esta interação pode ser visualizada na tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Classificação de diversos metais utilizados como substratos, de acordo com a sua interação com o carbono [39]

Elemento	Solubilidade do carbono
Cu, Au, Ag, etc.	Nenhuma ou pouca solubilidade
Fe, Co, Ni, etc.	Elevada solubilidade e fraca formação de carbonetos
Ti, W, Cr, Ta, Mo, etc.	Forte formação de carbonetos

Existem substratos que fomentam a formação de carbonetos, estes são formados nos estágios iniciais de deposição localizando-se na *interface* (entre o substrato e o filme). Em muitos casos a formação destes carbonetos poderá aumentar a aderência do filme ao substrato. Por outro lado, existem outros materiais (caso do ferro, níquel e cobalto), onde a solubilidade do carbono é elevada. Devido a isto, existe uma grande difusão de carbono no substrato, levando à saturação do mesmo, este fenómeno origina a formação de grafite na superfície.

É então necessário que o substrato seja capaz de suportar a deposição a altas temperaturas, não dissolva o carbono nem promova a formação de grafite, e garanta uma boa adesão do filme [40]. Como tal é preciso ter em conta diversos factores tais como o coeficiente de expansão térmica do diamante e do substrato, a solubilidade do carbono no substrato, a sua capacidade para formar carbonetos e o parâmetro de rede. O coeficiente de expansão térmica do diamante é bastante baixo ($0,8 \times 10^{-6} < \alpha_T < 4,5 \times 10^{-6}$ a $20^\circ\text{C} < T < 1500^\circ\text{C}$) [41], para uma boa adesão do filme é necessário este parâmetro no substrato seja semelhante. Um dos materiais mais adequados como substrato para deposição de filmes de diamante é o nitreto de silício (Si_3N_4).

2.5.1. Substratos cerâmicos à base de nitreto de silício, Si_3N_4

O facto de o nitreto de silício possuir um coeficiente de expansão térmica (α) muito próximo do diamante ($2,9 \times 10^{-6} < \alpha < 3,6 \times 10^{-6}$ a $20^\circ\text{C} < T < 1500^\circ\text{C}$ para o nitreto de silício [52] e $0,8 \times 10^{-6} < \alpha_T < 4,5 \times 10^{-6}$ a $20^\circ\text{C} < T < 1500^\circ\text{C}$ [41] para o diamante), é importante para que se dê uma boa adesão do filme ao substrato. O Si_3N_4 apresenta uma boa compatibilidade química para a nucleação e crescimento de diamante [43].

Na tabela 1.3 encontram-se as principais propriedades físicas do nitreto de silício. A adesão do filme está relacionada com as ligações físicas e químicas entre as duas superfícies. A ligação física está relacionada com o bloqueio mecânico devido à rugosidade entre as duas superfícies em contacto. A ligação química depende da formação e da natureza da intercamada entre as duas superfícies, ou seja a interface [44]. Para que exista compatibilidade mecânica entre as duas superfícies é necessário promover forças de adesão, através da preparação da superfície do substrato, aumentando também a área disponível para ligações químicas [44].

Tabela 1.3 – Propriedades físicas do nitreto de silício [adaptado de 45]

Propriedades	Valor
Densidade (g/cm^3)	3,2 – 3,3
Resistência à flexão (MPa)	800 – 1000
Tenacidade à fractura ($\text{MPa/m}^{1/2}$)	6 – 8
Dureza (GPa)	15 – 16
Módulo elástico (GPa)	280 – 320

A preparação do substrato é um passo crucial na nucleação e crescimento de filmes de diamante [46]. A preparação do substrato consiste em criar pontos de nucleação para que depois se dê o crescimento de diamante. O processo mais utilizado para a criação desses pontos de nucleação passa pela riscagem da superfície do substrato com pó de diamante [47] de diferentes granulometrias. A riscagem pode ser efectuada por via mecânica, ou por ultrasons utilizando uma suspensão contendo pó de diamante [48]

2.5.1.1. Sínterização de nitreto de silício

Existem vários métodos para a sínterização de nitreto de silício, contudo as principais são sinterização reactiva (*Reaction Bonded Silicon Nitride* – RBSN), sinterização sem pressão (*Pressureless Sintering Silicon Nitride* - PSSN), sinterização com pressão e alta temperatura (*Hot Pressed Silicon Nitride* - HPSN) e sinterização a alta temperatura com pressão isostática (*Hot Isostatic Pressed Silicon Nitride* - HIPSN) [49, 50]. Neste trabalho o método utilizado foi PSSN.

3. Diamante dopado com boro

O diamante puro é tido como um excelente isolador eléctrico, com uma banda proibida de 5,45 eV [51]. Durante anos procuraram-se elementos que pudessem ser introduzidos na rede do diamante e que lhe conferissem características semicondutoras do tipo-p e do tipo-n. Apesar de terem sido testados inúmeros elementos, o boro e o azoto são,

actualmente, mais sucesso alcançam na criação de filmes de diamante semicondutor do tipo-p e do tipo-n respectivamente.

A dopagem com boro é mais eficaz, devido ao seu pequeno raio atómico, quando comparado com outros dopantes [52] como o caso do gálio, arsénio ou fósforo. Quando a concentração de boro é baixa, os átomos deste vão substituir os de carbono num arranjo sp^3 . Por outro lado, para valores de dopante elevados, muitos átomos de boro vão ocupar posições neutras intersticiais [53, 54].

Se a dopagem com boro for reduzida, obter-se-á uma maior qualidade cristalina do diamante [15], originando um aumento da intensidade do pico Raman 1332 cm^{-1} , e uma diminuição da largura do valor de largura a meia altura do pico (FWHM – *Full width at half maximum*) [15] da respectiva linha, relativamente ao diamante não dopado. Moustakas *et al.* sugerem uma explicação para este fenómeno que assenta na teoria da estabilização por defeitos, ou seja a dopagem com boro reduz a concentração de defeitos pontuais [55]. Por outro lado níveis de boro elevados levam a uma amorfização do filme de diamante o que pode ser justificado pela incorporação de boro em posições intersticiais [15]. Em filmes de diamante com elevada incorporação de boro em lugares substitucionais o pico Raman a 1332 cm^{-1} apresenta uma forma assimétrica. Isto justifica-se pela interferência entre o fonão óptico da radiação incidente e o contínuo de estados electrónicos induzidos pela dopagem com boro na rede cristalina do diamante [56]. O aparecimento desta assimetria é acompanhada de um desvio do pico 1332 cm^{-1} para menores valores de onda – Efeito Fano [57]

4. Termistores de diamante

As propriedades do diamante fazem com que este possa constituir a base de um termistor – sensor de temperatura. De um modo geral qualquer termistor deve apresentar as seguintes características [55]:

- i. Boa sensibilidade à temperatura;
- ii. Boa estabilidade térmica;
- iii. Gama de temperaturas larga.
- iv. Imunidade à influência do ambiente envolvente

- v. Baixo tempo de resposta.

Assim, e tendo em conta a capacidade do diamante em se tornar condutor eléctrico com a adição de boro na sua rede, é possível fabricar termistores altamente sensíveis tendo como base o diamante. Na figura 1.7 é possível ver a resposta de um termistor de diamante em função da temperatura.

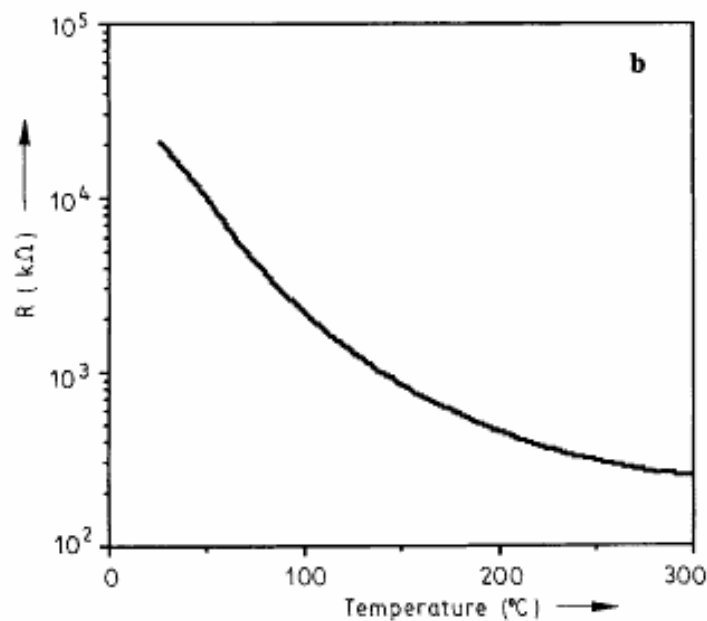


Figura 1.7 – Curva resistência-temperatura típica de um termistor de diamante [58]

5. O Dente e a sua vitalidade

5.1. O dente humano

O dente humano é uma estrutura complexa composta por vários tecidos dispostos em camadas sobrepostas: o esmalte, a dentina, o cimento e camadas de polpa [59]. O esmalte é uma camada altamente mineralizada, constituída por 96% de minerais e 4% de água e material orgânico. A dentina é um tecido mineralizado, [60, 61], sendo aproximadamente composta por 70% de material inorgânico, 20% de material orgânico e 10% de água. Contem também uma matriz de proteínas de colagénio.

Na figura 1.8 é possível ver os tubos longitudinais da dentina (DT), que vão desde a polpa do dente até ao cimento ou à junção dentina-esmalte (DEJ), e ainda a matriz de colagénio (DM) [61].

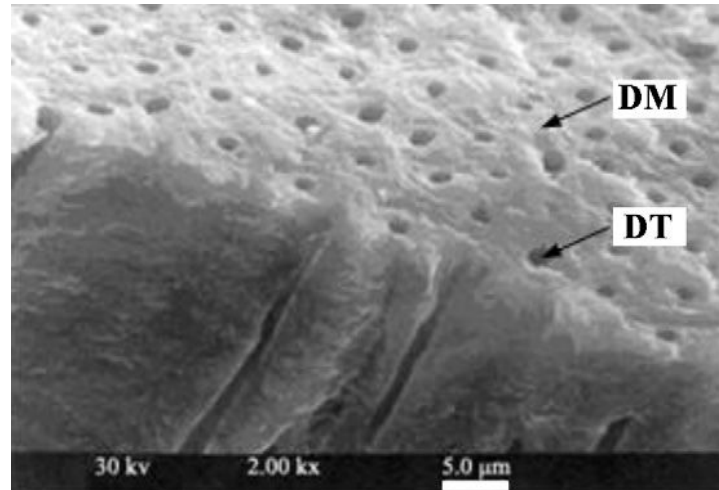


Figura 1.8 – Imagem de SEM em secção transversal mostrando os tubos longitudinais da dentina [62]

A polpa do dente é um tecido macio e de ligação, que contém fibras nervosas com um diâmetro que varia entre 1 e 10 μm [63]. Os tubos longitudinais existentes contêm também terminações nervosas com comprimento compreendido entre 100 e 150 μm [64]. Estas terminações nervosas são importantes na reacção do dente a estímulos térmicos. Sendo assim, o dente humano pode ser considerado um tecido sensorial [65] e estas terminações nervosas podem ser consideradas as primeiras estruturas a ser afectadas por um estímulo térmico.

5.1.1. A hidrodinâmica do dente

A hidrodinâmica estuda o movimento dos fluidos dentro de um circuito. De acordo com alguns estudos efectuados este tipo de movimentos permite determinar a vitalidade do dente. Também de acordo com esta teoria, o conteúdo dos tubos da dentina actua como ligação hidráulica entre o ambiente externo e as terminações nervosas da polpa [66]. Ao ser aplicado um estímulo no dente, este vai causar movimento de fluidos e dos conteúdos que se encontram no interior do tubos que, por sua vez, vão excitar as terminações

nervosas. Quando sujeito a um estímulo frio, o fluido tende a mover-se para o exterior, ou seja, a afastar-se da polpa. Quando o estímulo é quente o fluido tende a mover-se no sentido da polpa [67, 68]. Este processo está directamente ligado às terminações nervosas, o que leva a que o fluxo do fluido seja parte do mecanismo de dor produzido pelo estímulo nos dentes [67, 69]. Contudo este movimento não é constante, existindo inicialmente um movimento mais rápido, que resulta numa força hidrodinâmica mais forte e, conseqüentemente, desencadeia um impulso nervoso [67, 68, 70]. Esta movimentação de fluidos desencadeia a primeira resposta da dentina a um estímulo térmico. Contudo a dentina está protegida pelo esmalte o que leva a que o estímulo térmico não seja imediatamente absorvido pela dentina, havendo uma diferença de temperatura entre ambos [71, 72]. É sabido que o tempo de resposta de um dente com o esmalte intacto a um estímulo térmico varia entre os 0,72 s e os 5,08 s, dependendo do método utilizado, o tipo de dente e a idade do paciente [73-75]. Sendo assim pode, supor-se que o movimento dos fluidos da dentina ocorre depois da transferência de calor através do esmalte, chegando à DEJ, causando depois a contracção ou expansão dos fluidos da dentina.

5.2. Métodos de avaliação de vitalidade

Qualquer tipo de teste que seja feito nos dentes, com o objectivo de analisar a vitalidade do mesmo, tem que obedecer a certos pressupostos: tem que ser simples (1), objectivo (2), reproduzível (3), não doloroso (4), não prejudicial (5), pouco dispendioso (6) e capaz de avaliar os tecidos envolventes (7). Os testes passíveis de serem executados podem ser de carácter térmico ou de carácter eléctrico. Conhecido como teste eléctrico (EPT - *Electric Pulp Testing*), avalia a vitalidade do dente através da resposta a um estímulo eléctrico. Uma corrente eléctrica é aplicada na superfície do dente, com o objectivo de estimular nervos que fazem parte do conjunto polpa-dentina [76]. Outros métodos podem ser utilizados para medir a vascularidade do dente, tal como a medição do fluxo através de um laser Doppler (LDF - *Laser Doppler Flowmetry*) ou a medição a medição da oxigenação da hemoglobina do paciente (PO - *Pulse Oximetry*).

A técnica LDF é não invasiva, e utiliza um feixe de luz infravermelha que incide directamente no tecido. O feixe ao entrar no tecido é disperso e absorvido pelos glóbulos vermelhos em movimento e por componentes estacionários do tecido. Os fotões que

interagem com os glóbulos vermelhos em movimento são dispersos e deslocados segundo o efeito de Doppler. Por outro lado os fotões que interagem com os elementos estacionários são dispersos mas não se movem segundo o efeito de Doppler. Estes movimentos dos fotões originam um sinal que é detectado e pode ser interpretado como o fluxo de sangue naquele tecido, uma vez que grande parte do material que circula na polpa do dente são os glóbulos vermelhos [77, 78].

Já a técnica PO, consiste na maior ou menor absorção de luz vermelha e infravermelha pela hemoglobina oxigenada ou não oxigenada, uma vez que estas absorvem em quantidades diferentes. Um foto-detector detecta a quantidade de luz que passa o tecido, podendo calcular-se assim a quantidade de luz absorvida, determinando a saturação de sangue arterial [79].

5.3. Testes de sensibilidade

Os clínicos utilizam este tipo de testes para fazer uma extrapolação da vitalidade do dente [80].

5.3.1. Testes térmicos

Neste tipo de testes são aplicados estímulos que envolvem frio ou calor, com o objectivo de determinar mudanças de sensibilidade com as mudanças térmicas.

5.3.1.1. Testes a frio

Quando o dente é sujeito a estímulos frios, os fluidos vão se movimentar [81, 82], estes movimentos vão causar forças hidrodinâmicas que actuam nas fibras do tipo A δ , fibras sensoriais com mielina, causando uma sensação de dor aguda [83].

A maneira mais fácil de fazer este teste é colocar gelo em contacto com o dente que se pretende testar. Contudo existem outros meios que permitem realizar tal teste. Um deles recorre à utilização de cloreto de etilo que à temperatura ambiente forma cristais de gelo. Outro método utilizado é a aplicação de dicloro difluoreto de metilo (DDM). Recentemente apareceu um novo método em que se faz a aplicação de dióxido de carbono

em forma de gelo, também conhecido como gelo seco [84]. O gelo seco é preparado através da aplicação de uma pressão num líquido de CO₂ [85]. O CO₂ líquido é forçado a atravessar um orifício e ao entrar em contacto com a pressão atmosférica transforma-se em gelo seco.

A utilização de gelo é o teste mais fácil de se fazer, e o que praticamente não tem custos associados. Uma dificuldade a contornar é a aplicação do teste no sítio exacto que se pretende testar. Assim, e de maneira a não causar a estimulação de mais do que um dente é usual fazer o isolamento do mesmo com borracha [86]. A utilização de sprays refrigerantes é outro método bastante utilizado actualmente, em grande parte devido à sua fácil aplicação e baixos custos. Sprays como o DDM, apesar da sua grande utilização, têm vindo a ser substituídos devido ao facto de conterem CFC's, o que acarreta grandes problemas ambientais [87]. Têm por isso vindo a ser substituídos por outros de tetrafluoretano (TFE), ou misturas de gases propano/butano/isobutano.

Contudo, alguns métodos apresentam-se mais eficientes do que outros. Utilizando CO₂ conseguem-se reduções de temperatura maiores para um mesmo espaço de tempo. Isto é ainda mais visível se o dente tiver reestruturações metálicas, devido à sua boa condução térmica. Os sprays refrigerantes apresentam uma melhor e mais rápida resposta da polpa, com um período de resposta de um a três segundos em testes *in vivo* [88, 89]. Este fenómeno pode acontecer devido ao facto de os sprays atingirem uma área efectiva muito grande [90]. Comparando o uso de CO₂ com sprays como o TFE, este último apresenta uma redução de temperatura de cerca de 1 a 2°C mais do que o CO₂, para um intervalo de 10 segundos [87].

5.3.1.2. Testes a quente

A maneira mais fácil de realizar os testes de calor é através de água quente. Neste tipo de testes é preciso ter um cuidado adicional, visto que uma temperatura muito elevada pode levar a lesões ao nível da polpa [91]. O teste através de água quente, ocorre pela irrigação do dente com uma seringa, estando o dente isolado com borracha [92, 93].

Contudo, todos estes testes são subjectivos se não existir uma maneira viável e precisa de medir as diferenças de temperatura. A maneira como os clínicos medem o resultado dos testes é através da dor do paciente, tentando extrapolar e fazer um

diagnóstico, não havendo uma técnica precisa para a medição de temperatura e do tempo de resposta do dente, ficando um pouco ao critério do clínico o resultado do exame.

Referências bibliográficas do Capítulo 1

- [1] Adaptado de <http://www.wuntronic.de/sensors/thermistor.htm>, Maio 2011
- [2] Souza, G, “Termistores – NTC e PTC”, Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Paraná (2004) 1
- [3] J.G. Fagan, V.R.W. Amarakoon, Am. Cer. Soc. Bull 72, 1 (1993) 70
- [4] J.B. Casady, W.C. Dillard, R.W. Johnson, U. Rao, 258C to 5008C, IEEE Trans. Compon., Packag., Manuf. Technol., Part A 19 (1996) 416–422
- [5] J.P. Bade, S.R. Sahaida, B.R. Stoner, J.A. von Windheim, J.T. Glass, K. Miyata, K. Nishimura, K. Kobashi, Diamond Relat. Mater. 2 (1993) 816
- [6] P.R. Chalker, C. Johnston, J.A.A. Crossley, J. Ambrose, C.F. Ayres, R.E. Harper, I.M. Buckley-Golder, K. Kobashi, Diam. Relat. Mater. 2 (1993) 1100
- [7] E. Obermeier, in: Tech. Digest, 8th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95), Eurosensors IX, Stockholm, Sweden, June 25–29 Vol. 2 (1995) 178–181.
- [8] T. Terashige, K. Okano, Trans. Inst. Elect. Eng. Jpn. 118-A (1998) 402
- [9] S. Yonekubo, K. Kamimura, Y. Onuma, in: Tech. Digest, 8th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '95), Eurosensors IX, Stockholm, Sweden, June 25–29 Vol. 2 (1995) 116–119.
- [10] S. Lee, Z. Lin, X. Jiang, Mater. Sci. Eng. 25 (1999) 123.
- [11] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, A.E. Alexenko, Braz. J. Phys. 30 (2000) 471.
- [12] <http://www.tutorvista.com/content/science/science-ii/carbon-compounds/allotropes-carbon.php> Maio 2011
- [13] A. Tallaire, “Deposição de diamante CVD sobre nitreto de silício por filamento quente” Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro (2002)
- [14] M. Kaufmann, R. Neu, Fusion Engineering and Design 82 (2007) 521
- [15] H.E. Spear, J.P. Dismukes, “Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology”. New York: John Wiley & Sons, (1994).
- [16] L.L.G. Silva, R.C. Mendes, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, N.F. Leite, K. Iha, Materials Research, 2 (1999) 99.

- [17] N.G. Ferreira, L.L. Mendonça, V.J. Trava-Airoldi, J.M. Rosolen, *Diamond Related Materials*, 12 (2003) 596.
- [18] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, *Curr. Appl. Phys.* 1 (2001) 479.
- [19] M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow, editors. "Handbook of Industrial Diamonds and Diamonds Films." New York: Marcel Dekker, (1998).
- [20] A. J. Neves, M.A Nazaré, INSPEC. EMIS Group, Institution of Electrical Engineers, *Properties, growth and applications of diamond* (2001), 14
- [21] L.L.G. Silva, "Eléctrodos em diamante CVD para estudos electroquímicos" Tese doutoramento. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, São Paulo, Brasil. (2001)
- [22] W. Kulisch, C. Popov, *Phys. Stat. Sol. (a)* 203, 2 (2006), 203
- [23] S.C. Tjong, H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R* 45 (2004) 1.
- [24] D.M. Gruen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 211.
- [25] A.R. Krauss et. al., *Diamond Related Materials* 10 (2001) 1952.
- [26] T. Zimmermann et al., *Diamond Related Materials* 15 (2006) 203.
- [27] S.J. Bull, *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 827
- [28] K.L. Choy, *Progress in Materials Science* 48 (2003) 57
- [29] T. Hao, H. Zhang, C. Shi, G. Han, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 801
- [30] X. Qi, Z. Chen, Z. Wang, *Journal of Materials Science and Technology* 19 (2003) 235
- [31] H. Liu, D.S. Dandy, *Diamond and Related Materials* 4 (1995) 1173
- [32] E. Zeiler, S. Schwarz, S.M. Rosiwal, R.F. Singer, *Mater. Sci. Eng. A* 335 (2002), 236
- [33] V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, V. Baranauskas, *Key Eng. Mater.* (1998) 138-140: 195-244
- [34] G. Cicala, P. Bruno, F. Bénédict, F. Silva, K. Hassouni, G.S. Senesi, *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 421
- [35] R. Barros et. al., *Quim. Nova*, 28 (2005), 317
- [36] A. Kraft et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007), 355

- [37] M. Frenklach, J. Chem. Phys. 97, (1992) 5794
- [38] D.R. Alfonso, S.E. Ulloa, D.W. Brenner, Phys. Rev. B 49 (1994) 4948
- [39] Qi Hua Fan, “Diamond growth on metals” Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro (1998)
- [40] E. Cappelli, L. Esposito, F. Pinzaria, G. Matteia, S. Orlando, Diam. Relat. Mater. 11 (2002) 1731.
- [41] Y. Nakamura, S. Sakagami, Y. Amamoto, Y. Watabe, Thin Solid Films, 308-309 (1997) 249
- [42] M. Belmonte, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, F.J. Oliveira, R.F. Silva, Diamond and Related Materials 12 (2003) 733
- [43] I. Endler, A. Leonhardt, H-J. Scheibe, R. Born. Diamond Related Materials 5 (1996) 299
- [44] K. Mallika, R. Komanduri, Thin Sol. Films 396 (2001) 145
- [45] G.L. DePoorter, T.K. Brog, M.J. Readey, Structural ceramics. Em: ASM International Handbook. v.2. “Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials” Materials Park: American Society for Metals, (1990)
- [46] M.A. Neto et al., Diamond Related Materials 17 (2008), 440
- [47] J. Asmussen, “Diamond Films Handbook”, Marcel Dekker, New York, (2002)
- [48] D.M. Gruen et al., Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond, Springer-Verlag, (2005)
- [49] F.L. Riley, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000), 245
- [50] G. Petzow, M. Herrmann “Silicon nitride ceramics.” Em: Jansen M (Ed.). Structure and Bonding. Springer Berlin/Heidelberg, (2002)
- [51] W. Saslow, T.K. Bergstresser, M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 16 (1966) 354.
- [52] R.M. Chrenko, Phys. Rev. B 7 (1993) 4560.
- [53] E. Bustarret, E. Gheeraert, K. Watanabe, Phys. Status Solidi A 199 (2003) 9.
- [54] J. Nakamura, E. Kabasawa, N. Yamada, Phys. Rev. B 70 (2004) 245111.
- [55] T. Moustakas et al., Nature, 342 (1989), 786

- [56] J. Ager et al., Appl. Phys. Lett., 66 (1995), 616
- [57] S. Praver, R.J. Nemanich, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362 (2004), 2537
- [58] P.R. Chalker, C. Johnston, Phys. Stat. Sol. (a) 154 (1996) 455
- [59] D.A. Sumikawa, G.W. Marshall, L. Gee, S.J. Marshall, Pediatr Dent 21 (1999), 439
- [60] C. Carda, A. Peydro, Tissue Cell 38 (2006), 141.
- [61] D.H. Pashley, Crit Rev Oral Biol Med 7 (1996), 104
- [62] W. Grayson, J. Marshall, Quintmence Int 24 (1993), 606
- [63] W. Graf, G. Bjorlin, J Am Dent Assoc 43 (1951), 186
- [64] C. Hildebrand, K. Fried, F. Tuisku, C.S. Johansson, Prog Neurobiol 45 (1995), 165
- [65] D.J. Anderson, A.G. Hannam, B. Matthews, Physiol Rev 50 (1970), 171
- [66] G.R. Holland, J Dent Res (1985), 499
- [67] M. Brannstrom, G. Johnson, Acta Odontol Scand 28, 1 (1970), 59
- [68] D.H. Pashley, W.G. Matthews, Y. Zhang, M. Johnson, Arch Oral Biol 41, 11 (1996), 1065
- [69] M. Hashimoto, J Dent Res 83, 11 (2004), 843
- [70] B. Matthews, N. Vongsavan, Arch Oral Biol 39 (1994), 87
- [71] H.R. Jacobs, R.E. Thompson, W.S. Brown, J Dent Res 52, 2 (1973), 248
- [72] B.A. Lloyd, M.B. McGinley, W.S. Brown, J Dent Res 57, 4 (1978), 571
- [73] G.J. Nervo, “Thermal conduction studies in human enamel and dentine” Tese de mestrado, Universidade de Melbourne, (1981)
- [74] Z. Fuss et al., J Endod 12 (7) (1986), 301
- [75] V.R. Jones, E.M. Rivera, R.E. Walton, J Endod 28, 7 (2002), 531
- [76] E.A. Pantera, R.W. Anderson, C.T. Pantera, J Endod 19 (1993), 312
- [77] B. Gazelius, L. Olgart, B. Edwall, L. Edwall, Endod Dent Traumatol 2 (1986), 219
- [78] P.E.E.B. Wilder Robinson-Smith, Int Endod J 21 (1988) 307

- [79] J.W. Salyer, *Respiratory Care* 48 (2003), 386
- [80] A. H. Rowe, T. R. Pitt Ford, *Int Endod J* 23, 2 (1990), 77
- [81] M. Brännström, “A hydrodynamic mechanism in the transmission of pain-producing stimuli in dentine.” Anderson DJ (ed.). *Sensory Mechanisms in Dentine*. Oxford: Pergamon Press, (1963) 73-77
- [82] M. Brännström, *J Endod* 12 (1986), 453
- [83] H.O. Trowbridge, M. Franks, E. Korostoff, R. Emling, *J Endod* 6 (1980), 405
- [84] S. Cohen, R.C. Burns, “Pathways of the Pulp”, 8th edn. St Louis, MI: Mosby, (2002) 521.
- [85] E. Chen, P. V. Abbott, *Int J Dent* (2009) 1
- [86] E. H. Ehrmann, *Australian Dental Journal* 22, 4 (1977), 272
- [87] S. O. Miller, J. D. Johnson, J. D. Allemang, J. M. Strother, *J Endod* 30, 10 (2004), 695
- [88] Z. Fuss, H. Trowbridge, I. B. Bender, B. Rickoff, S. Sorin, *J Endod* 12, 7 (1986), 301
- [89] V. R. Jones, E. M. Rivera, R. E. Walton, *J Endod* 28, 7 (2002), 531
- [90] D. M. Jones, *J Endod* 25, 10 (1999) 692.
- [91] J.M. Mumford, *Br Dent J* 116 (1964), 338
- [92] I. B. Bender, *Australian Endodontic Journal* 26, 1 (2000), 10
- [93] T.R. Pitt Ford, J.S. Rhodes, H. Pitt Ford, “Endodontics. Problem-solving in Clinical Practice.” London: Martin-Dunitz (2002) 12.

Capítulo II

Parte experimental

1. Produção dos substratos de nitreto de silício:

A produção dos substratos cerâmicos à base de Si_3N_4 foi feita pelo processo de sinterização sem pressão (PSSN). A composição utilizada foi 89,3% de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Starck Grau M11), 7% de Y_2O_3 (Starck grau C) e 3,7% de Al_2O_3 (ALCOA CT-3000SG). Os dois últimos foram utilizados como aditivos de sinterização. Os pós são processados por via húmida de isopropanol, em cubas de ágata num moinho planetário (Retsch PM 400), durante 8 horas a 180 RPM. De seguida a suspensão foi desaglomerada e submeteu-se a um processo de secagem em estufa a 60°C durante 8 horas.

O pó depois de seco é prensado, através de prensagem isostática a 300 MPa, tendo-se como resultado final um provete de nitreto de silício com 10,8 mm de diâmetro e 153,6 mm de comprimento. O processo de sinterização sem pressão foi realizado num forno de grafite (ThermalTechnologies Inc.) a uma temperatura de 1750°C durante 120 minutos em atmosfera de azoto. O ciclo de sinterização teve uma taxa de aquecimento e arrefecimento de 10°C/min.

Foram efectuadas medidas de densidade com o objectivo de medir a densificação do cerâmico obtido. Para isso foi utilizado o método de imersão de Arquimedes (Eq. 2.1), onde d é a densidade (g/cm^3), P_{seco} o peso da amostra seca na balança, P_{imerso} o peso da amostra imersa e d_e a densidade do etilenoglicol ($1,11 \text{ g}/\text{cm}^3$), o liquido utilizado

$$d = \frac{P_{\text{seco}}}{P_{\text{seco}} - P_{\text{imerso}}} \times d_e \quad (\text{Eq. 2.1})$$

De seguida, calculou-se a densificação das através da equação 2.2:

$$\rho = \frac{d}{d_t} \times 100\% \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Onde ρ é a densidade relativa das amostras, d_t é a densidade teórica da mistura de pós, que é de $3,2540 \text{ g}/\text{cm}^3$ e d a densidade calculada anteriormente. A pesagem das amostras foi feita recorrendo a uma balança digital, A&D Instruments Lda., GR-200-EC, com resolução

de 0,0001 g. Foram obtidas taxas de densificação na ordem dos 99% através deste processo de sinterização

De seguida o provete foi cortado em pequenos discos com diâmetro de 10,8 mm e espessuras entre os 0,9 mm e os 1,1 mm. A máquina de corte utilizada foi uma Struers Secotom-10.

2. Deposição de diamante

2.1. Preparação do substrato

Para iniciar a deposição de diamante num substrato que não o diamante é necessário que este tenha “sementes” de crescimento (são pontos onde o diamante vai nuclear e crescer de forma preferencial). A criação destas “sementes” é feita através da riscagem da superfície do substrato com um pó de diamante. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de riscagem: primeiro uma riscagem mecânica, realizada num pano de polimento *Struers MD-Nap* com diâmetro de 200 mm e com um pó de diamante monocristalino com granulometria entre 0,5-1 μm durante 5 minutos. Seguidamente realizou-se a riscagem ultra sónica durante 30 minutos, em suspensão de diamante com um pó de granulometria 15 μm em etanol. De seguida os resíduos de diamante soltos foram removidos da superfície do substrato por agitação ultrasónica em etanol.

2.2. Reactor de HFCVD

A deposição de diamante foi efectuada no reactor de HFCVD identificado na fotografia da figura 2.1:



Figura 2.1 – Equipamento de HFCVD utilizado

Este reactor foi preparado para ser possível a introdução de boro, e assim conseguir-se dopar o filme de diamante. A área máxima possível de deposição é de $6 \times 5 \text{ cm}^2$. Foram utilizados em simultâneo 6 filamentos, sendo o aquecimento destes feito através de uma fonte de alimentação de 3kW (Delta Elektronika). O fornecimento de gases foi efectuado por controladores de fluxo (*Mass Flow Controllers*, MFC, Bronkhorst e Aalborg) e a pressão total dos gases medida com um sensor piezoeléctrico. Para se medir a temperatura dos filamentos durante a deposição é utilizado um pirómetro de duas cores (*Raytek Marathon Series*). Para medir a temperatura do substrato é utilizado um termopar do tipo K, que se encontra posicionado abaixo do mesmo. Todo o sistema está ligado a um computador através de uma placa de aquisição de dados A/D e de uma placa conversora D/A ligada à porta série, permitindo o controlo e registo do fluxo de gases e o registo da temperatura e da pressão. O circuito de vácuo possui um circuito de desvio (*by-pass*) equipado com uma válvula de agulha que permite um ajuste fino e estável da pressão do reactor ao longo das deposições.

2.2.1. Incorporação de boro

Para a incorporação de boro nos filmes de diamante utilizou-se num borbulhador uma solução de B_2O_3 dissolvido em etanol, com uma concentração em volume de B/C de 10000 ppm. Fez-se passar um gás, árgon, pelo borbulhador onde está a solução. A quantidade de boro utilizada em cada deposição foi controlada variando o fluxo de árgon.

Os filamentos de tungsténio possuem 0,25mm de diâmetro e pureza de 99,95%. Estes filamentos actuam como fonte de energia externa para a deposição. Os filamentos foram carburizados durante 10 minutos numa atmosfera de 6 ml/min de metano e 96 ml/min de hidrogénio, a uma temperatura de 2200°C. Após este passo, procedeu-se à deposição do diamante dopado com boro, segundo as condições desejadas, descritas adiante. No final da deposição é cortada a fonte de árgon e de metano, fazendo-se o arrefecimento lento da amostra apenas com hidrogénio, isto com o objectivo de remover as fases sp^2 da superfície do filme.

2.3. Criação de contactos eléctricos e deposição de diamante não dopado

Em qualquer dispositivo electrónico, contactos eléctricos são um dos aspectos mais importantes do circuito. Estes contactos devem ter baixa resistividade eléctrica e devem aderir bem ao material que lhe dá suporte, normalmente um semiconductor. Contactos metálicos, quando aplicados a superfícies semicondutoras de diamante, apresentam uma grande impedância eléctrica, devido à grande barreira de potencial que se cria, de cerca de 4 eV. Os contactos mais utilizados são os contactos ohmicos, pois são aqueles que apresentam menores perdas de corrente. Um bom contacto ohmico para o diamante é o carboneto de tungsténio (WC). Estes contactos foram criados através da deposição de WC por HFCVD. Os filamentos de tungsténio são volatizados, levando à formação de WC que é depositado no substrato. De seguida é necessário proceder à deposição de diamante não dopado sobre a camada de diamante dopado. Este procedimento isola electricamente a camada de diamante condutor dos fluidos orgânicos que se encontram no meio oral. A deposição foi feita a uma pressão de 50 mbar dentro da câmara e com uma mistura de 98 ml/min de hidrogénio e uma razão de metano/hidrogénio (CH_4/H_2) de 0,04 durante 3 horas.

Dado que a base do substrato não é perfeitamente plana, ocorre a deposição de diamante não apenas à superfície mas também nas faces laterais e na parte inferior do substrato, como é exemplificado na figura 2.2. O fluxo de gases que contém as espécies envolve praticamente todo o substrato e não apenas a superfície superior:

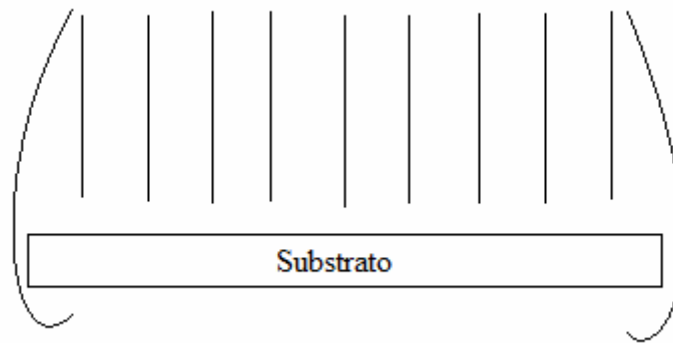


Figura 2.2 – Esquematização de deposição nas laterais e na parte inferior do substrato

Este efeito leva a que seja necessário proceder à remoção do diamante depositado na superfície inferior, caso contrario a condução eléctrica irá realizar-se através desta superfície, e não pela superfície superior. Esta remoção é conseguida através de polimento mecânica aplicado nas superfícies do substrato que se pretendem remover. Posteriormente foi feito um corte na superfície WC com o objectivo de criar duas áreas distintas (eléctrodos). Posteriormente procedeu-se à fabricação de pistas, numa placa de circuito impresso cobreado, por fotolitografia. Em seguida o sensor foi colocado na placa com cola de prata, ligando as pistas de cobre da placa aos contactos eléctricos de WC no substrato cerâmico. Um processo de revestimento com verniz com o objectivo de isolar o dispositivo foi ainda realizado. O resultado final pode ser vista na fotografia da figura 2.3

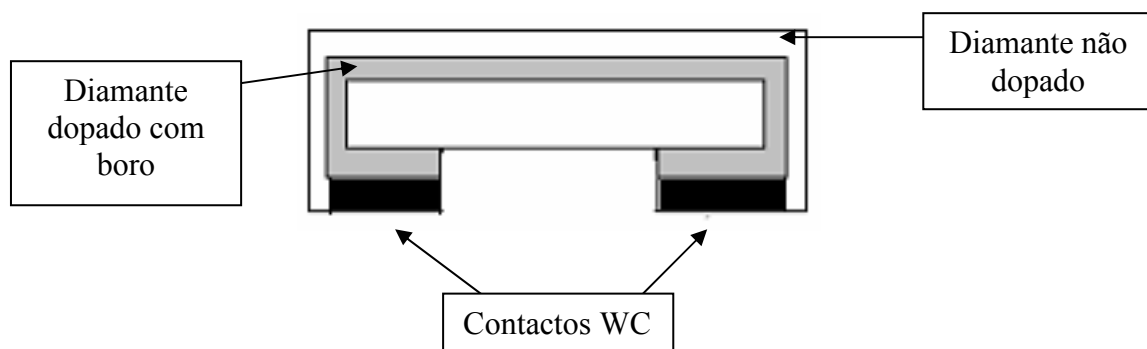


Figura 2.3 – Esquema do dispositivo criado

3. Caracterização das amostras

3.1. Caracterização morfológica e estrutural das amostras

A caracterização das fases sp^2 e sp^3 foi feita através de espectroscopia μ -Raman. O equipamento encontra-se equipado com laser de 50mW e funciona no comprimento de onda de 531nm. Foram ainda realizados testes de difracção de raios-X de baixo ângulo (DRX), com o objectivo de identificar os planos cristalográficos presentes nos filmes. Como complemento analisaram-se as amostras através de microscopia electrónica de varrimento (*scanning electron microscopy* - SEM).

3.1.1. Microscopia electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy* - SEM) é uma técnica essencialmente de imagem. Nesta técnica efectua-se um varrimento da superfície da amostra com um feixe de electrões, podendo este ser muito pequeno, na ordem dos 10-20 nm de diâmetro. O feixe de electrões posteriormente vai detectar os electrões secundários emitidos pela superfície, construindo-se assim uma imagem na qual está representado um “mapeamento” da superfície da amostra.

Como principais características esta técnica apresenta, uma grande ampliação, entre os 50x e os 800000x, elevada resolução, entre 2,5 e 10 nm, uma profundidade de campo cerca de 500x superior à microscopia óptica, e ainda a possibilidade de se visualizar imagens tridimensionais. Todas estas características fazem com que esta técnica seja uma das mais utilizadas na caracterização morfológica dos filmes de diamante. Para a realização deste teste utilizou-se o equipamento Hitachi S4100 e Hitachi SU-70.

3.1.2. Difracção de Raio-X (DRX)

A técnica de DRX é actualmente das mais utilizadas quando se pretende fazer uma caracterização cristalina de um material. A base desta técnica assenta na dispersão que uma radiação de comprimento de onda na ordem dos 0,5 Å a 2 Å, sofre quando penetra num material, esta dispersão é causada pelos átomos do material. A radiação dispersa pode ter

dois tipos de interferência, uma destrutiva e que cria zonas de intensidade nula, e outras construtivas levando à produção de intensidades máximas. A todos estes processos dá-se o nome de difracção e esta permite fazer uma “mapa” da rede cristalina do material. Segundo a lei de Bragg (eq. 2.3), os raios.X difractados são registados num ângulo de 2θ entre a fonte e o detector.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Nesta equação d corresponde à separação entre os planos, θ o ângulo entre os planos e a radiação incidente, λ o comprimento de onda da radiação, e n a ordem da difracção. Os principais planos cristalográficos do diamante, podem ser vistos na tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Principais planos DRX do diamante [1]:

(hkl)	$2\theta^*$	Intensidade
(111)	43.931	100
(220)	75.297	25
(311)	91.491	16
(400)	119.497	8
(331)	140.552	16
* para radiação CuK α 1 ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) ⁵		

O equipamento utilizado foi um difractometro Philips X’Pert MPD equipado com uma fonte de radiação CuK α com $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (40kV; 50mA).

3.1.3. Espectroscopia Raman

Na espectroscopia Raman é incidido um feixe de fotões na superfície da amostra a estudar. Consequentemente podem acontecer dois fenómenos, os fotões dispersos têm a mesma energia que os fotões incidentes, a que se dá o nome de colisão elástica, ou os fotões dispersos têm energia maior ou menor que os incidentes, ao que se dá o nome de

colisão inelástica. A espectroscopia Raman detecta estas diferenças de energia criando assim um espectro de estados vibracionais.

A aplicação desta técnica ao diamante permite detectar e distinguir as diferentes formas de carbono [2-7]. A rede cristalina do diamante apresenta um modo vibracional que é caracterizado por uma linha única e intensa observada a 1332 cm^{-1} [4, 8, 9]. Contudo, juntamente com esta linha do diamante aparecem outras bandas, nomeadamente da grafite [10-12] ou do carbono amorfo [11, 12]. No caso da grafite são observadas duas bandas, uma a 1357 cm^{-1} correspondente à banda D característica da grafite microcristalina desordenada [4, 13], e outra a 1580 cm^{-1} correspondente à banda G e característica da fase cristalina da grafite [4, 9, 14]. É possível encontrar distorções nas bandas Raman, por exemplo tensões podem originar desvios do pico 1332 cm^{-1} , quer para números de onda maiores ou menores [15, 16, 17]. Outro factor a ter em conta é a dispersão das várias formas de carbono, nomeadamente a dispersão da grafite que é 50 vezes superior [18] e a do carbono amorfo é 233 vezes superior [19] à do diamante. Sendo assim é necessário especial cuidado na análise da informação Raman, pois esta é essencialmente qualitativa. Contudo também é possível realizar um estudo quantitativo da mesma, utilizando o valor de “*figure of merit*” (FOM) [20] que é definido por:

$$FOM = \frac{I_D}{I_D + I_C} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.4})$$

I_D e I_C são, respectivamente, as intensidades integradas da linha do diamante a 1332 cm^{-1} e de todas as componentes não-diamante presentes no espectro Raman.

A caracterização das amostras foi feita por espectroscopia Raman visível com um laser da marca Ventus e modelo Quantum de 50 mW e de comprimento de onda de 532nm.

3.2. Caracterização eléctrica dos filmes

A caracterização eléctrica dos filmes foi realizada com o auxílio de uma sonda de 2 pontas ligada a uma placa de aquisição de dados National Instruments Ni DAQpad – 6015 com 16 bit de resolução (A/D + D/A) e a um computador equipado com o software DasyLab, numa plataforma feita especificamente para este tipo de testes.

3.2.1. Sistema de testes eléctricos do dispositivo

Para realizar os testes aos termistores construídos recorreu-se a um dente de porco, que, apesar de não ser exactamente igual ao dente humano, é bastante mais fácil de obter. Foi montado um sistema de testes (figura 4 e 5), no qual é possível realizar ciclos de aquecimento e arrefecimento, através de água quente e água fria, respectivamente. O controlo quente/frio foi feito através de duas bombas de água colocadas em dois reservatórios distintos, e ainda por duas válvulas manuais de esferas. O dente e o dispositivo foram colocados num suporte, e este ultimo ligado a um multímetro. Todo o sistema foi alimentado por uma fonte de corrente, ligada a um PC onde era registado o valor da resistência. É de extrema importância que o contacto entre o dente e o dispositivo seja o melhor possível, de forma a minimizar quaisquer anomalias associadas ao contacto térmico. O sistema referido está ilustrado nas figuras 2.4 e 2.5.

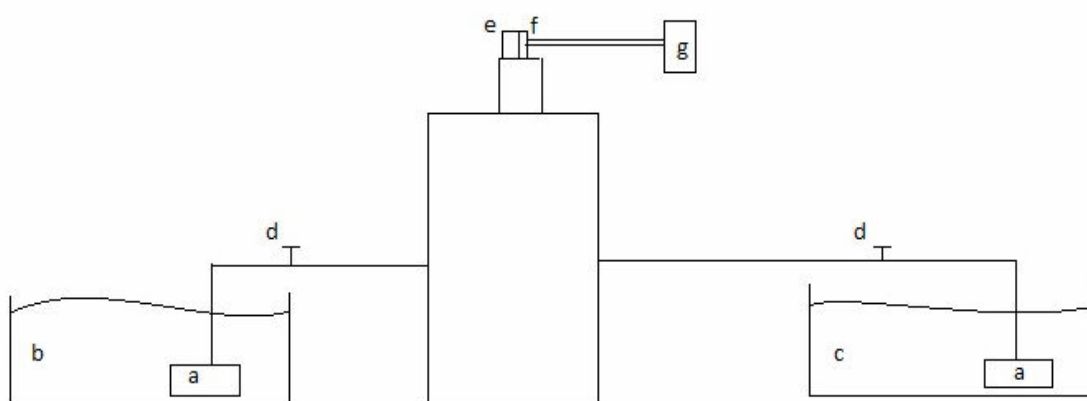


Figura 2.4 – Esquematização do sistema de testes montado: a) bombas de água, b) reservatório de água quente c) reservatório de água fria, d) válvulas de esferas e) dente, f) dispositivo termistor, g) multímetro.

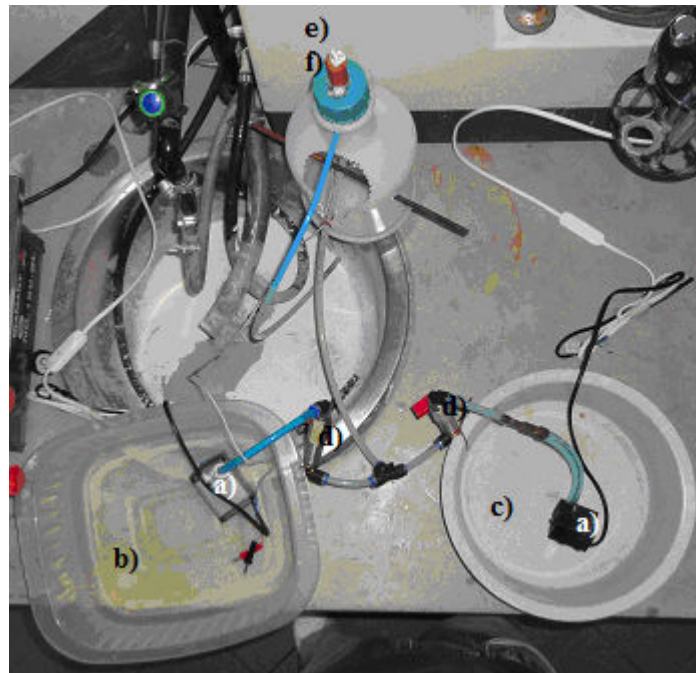


Figura 2.5 – Sistema montado para realizar os testes: a) bombas de água, b) reservatório de água quente c) reservatório de água fria, d) válvulas de esferas e) dente, f) dispositivo termistor

Na figura 2.6 é possível ver o termistor em contacto com o dente de porco durante um dos testes realizados.

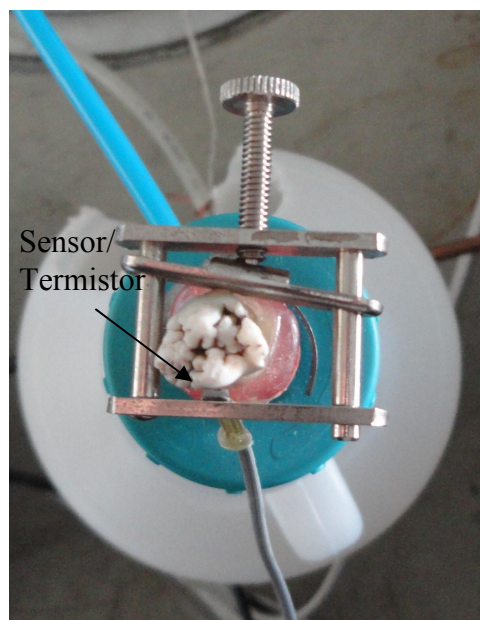


Figura 2.6 – Termistor em contacto com dente de porco durante um ensaio.

Referências bibliográficas do Capítulo 2

- [1] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Selected Powder Diffraction Data for Minerals: Data Book, 1st ed., Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1974), 91, 190, 610, 804.
- [2] F. G. Celii, J. E. Butler, Ann. Rev. Phys. Chem. 42 (1991) 643.
- [3] P. K. Bachmann, D. U. Wiechert, Diamond and Related Materials 1 (1992) 422.
- [4] D. S. Knight, W. B. White, J. Mater. Res. 4 (1985) 385
- [5] W. A. Yarbrough, R. Messier, Science 247 (1990) 688
- [6] L. H. Robins, E. N. Farabaugh, A. Feldman, J. Mater. Res. 5 (1990) 2456
- [7] I. P. Hayward, K. J. Baldwin, D. M. Hunter, D. N. Batchelder, G. D. Pitt, Diamond Relat. Mater. 4 (1995) 617
- [8] S. A. Solin, A. K. Ramdas, Phys. Rev. B 19 (1970) 1688.
- [9] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, J. T. Glass, Phys. Rev. B 41 (1990) 3738.
- [10] W. Zhu, C. A. Randall, A. R. Badzian, R. Messier, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 2315
- [11] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, R. E. Shroder, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1783
- [12] L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, L. Abello, G. Lucazeau, Diamond Relat. Mater. 3 (1994) 438
- [13] R. B. Wright, R. Varma, D. M. Gruen, J. Nuc. Mater. 63 (1976) 415.

- [14] F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- [15] E. Gheeraert, A. Deneuve, A. M. Bonnet, L. Abello, Diamond and Related Materials 1 (1992) 525.
- [16] Y. M. Gupta, P. D. Horn, C. S. Yoo, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 33.
- [17] H. Windischmann, G. F. Epps, Diamond and Related Materials 1 (1992) 656.
- [18] N. Wada, P. J. Gaczi and S. A. Solin, J. Non-Cryst. Solids 35/36 (1980) 543
- [19] S. R. Sails, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway, Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 589
- [20] S. M. Leeds, T. J. Davis, P. W. May, C. D. O. Pickard, M. N. R. Ashfold, Diamond and Related Materials 7 (1998) 233.

Capítulo III

Resultados e discussão

1. Deposição HFCVD

Para a realização da deposição de diamante dopado com boro por HFCVD é necessário controlar uma série de parâmetros tais como, a pressão, o fluxo de gases e sua composição (metano, hidrogénio, árgon), a temperatura dos filamentos e substrato ou a distância dos filamentos ao substrato. Como tal é bastante difícil definir as condições ideais para se obter um filme com o comportamento pretendido. Como ponto de partida recorreu-se a parâmetros de deposição utilizados em outro tipo de deposições. Contudo para um controlo mais preciso das características dos filmes, bem como para facilitar a identificação das melhores condições de funcionamento do HFCVD na produção de filmes de diamante dopados com boro, seria vantajoso utilizar o método Taguchi. Este método tem como objectivo a redução do número de ensaios a realizar. A sua utilização já foi feita em áreas como a medicina [1], em engenharia de materiais [2, 3], ou em processos de fabrico [4, 5]. Na área de engenharia de materiais este método foi utilizado por Mason e Prevéy [2] na melhoria das propriedades dos a  os sujeitos a tratamentos térmicos. A tabela Taguchi utilizada depende dos parâmetros a variar e dos respectivos valores. Para este trabalho foi então constr  ida uma tabela L9.

Esses dados podem ser vistos na tabela 3.1, onde Ar representa o fluxo de árgon em ml/min, CH₄/H₂ a razão metano/hidrog  nio, P a pressão em mbar, e D a distancia dos filamentos ao substrato em mm. Nesta série de deposi  es houve parâmetros que foram mantidos constantes, tais como, a quantidade de hidrog  nio a 100 ml/min, a razão entre boro e carbono (B/C) a 10000 ppm e o tempo de deposi  o de 3 horas.

Tabela 3.1 – Tabela Taguchi L9 com as condi  es de deposi  o das amostras

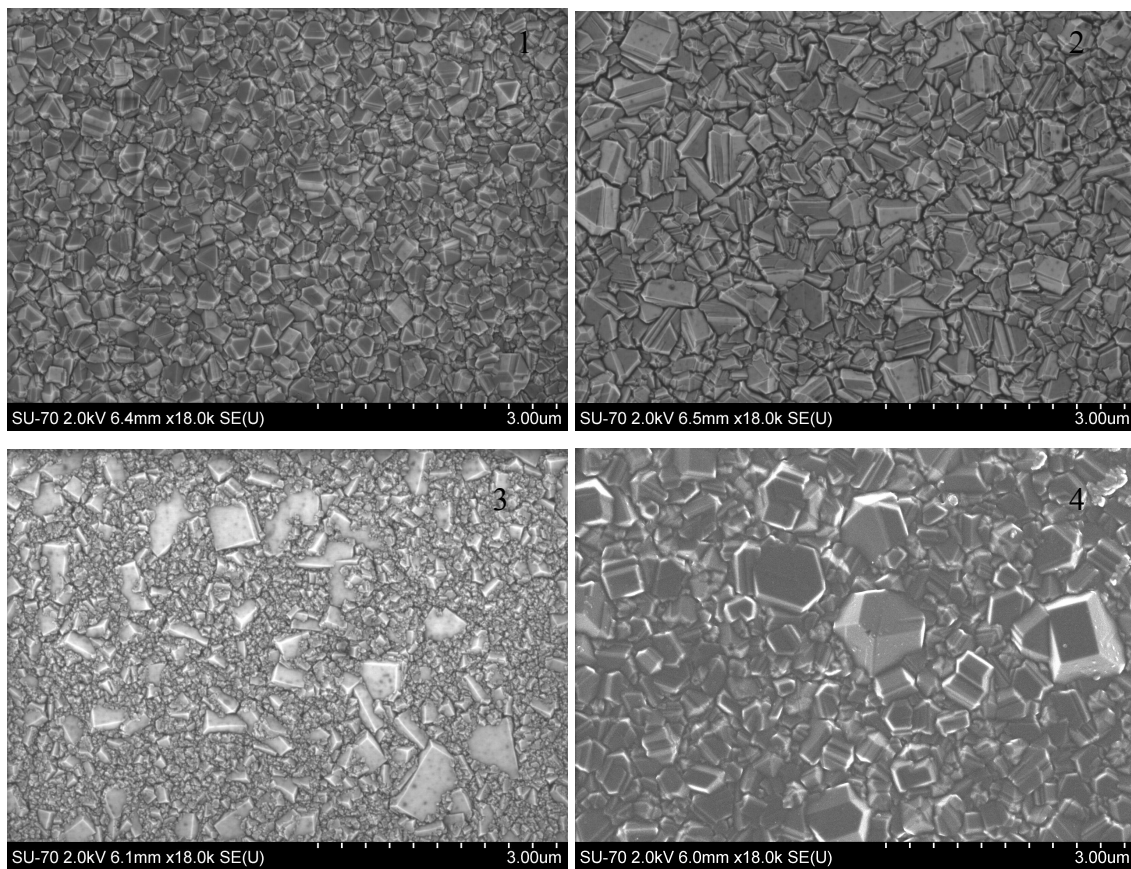
Amostra	Ar (ml/min)	P (mbar)	CH ₄ /H ₂	D (mm)
1	4	75	0,01	6
2	4	100	0,02	10
3	4	150	0,06	12
4	8	75	0,02	12
5	8	100	0,06	6
6	8	150	0,01	10
7	12	75	0,06	10
8	12	100	0,01	12
9	12	150	0,02	6

2. Caracterização das amostras

2.1. Caracterização microestrutural

A análise microestrutural foi feita através por SEM, difracção de raio-x (DRX) e espectroscopia Raman.

2.1.1. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)



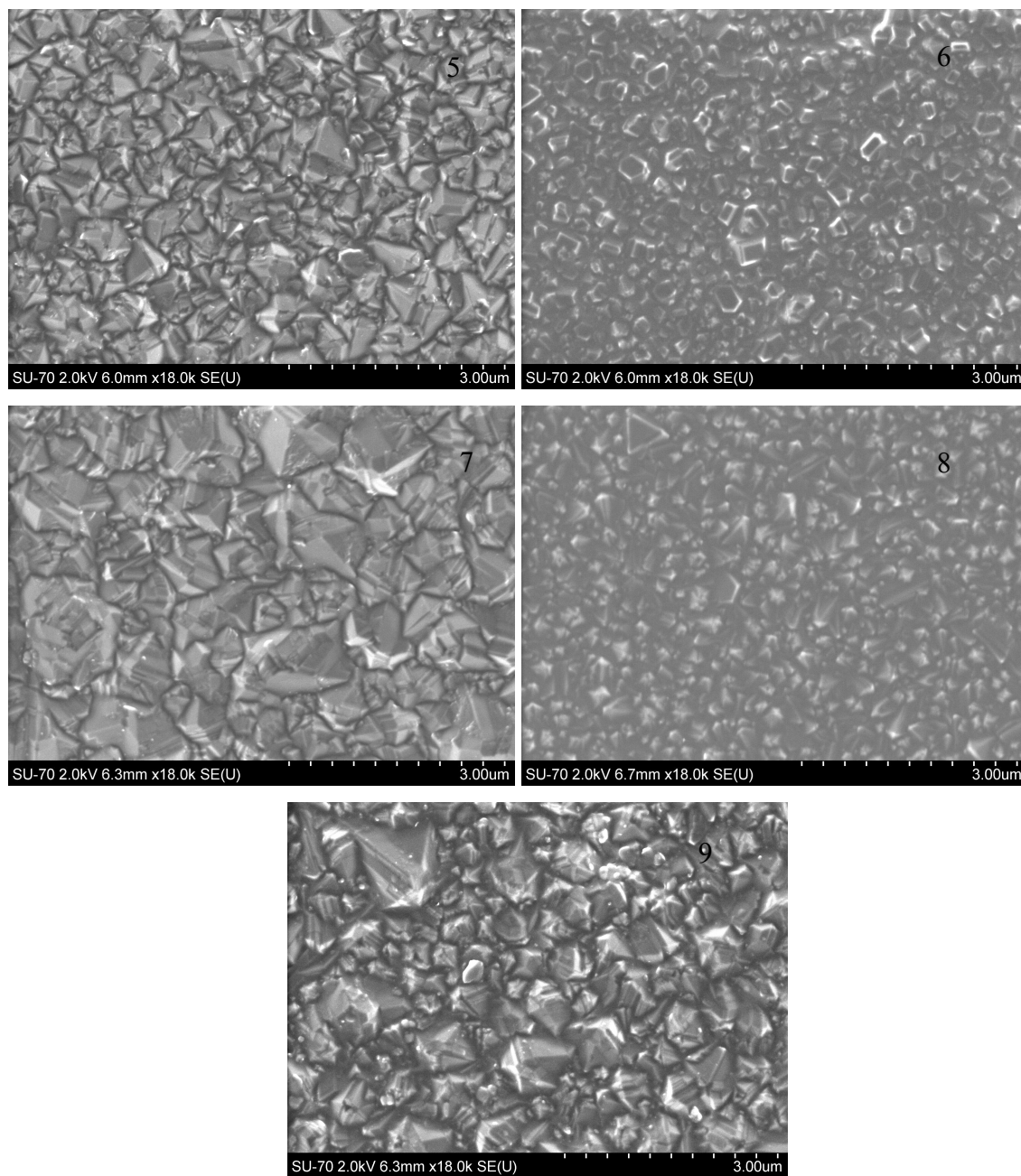


Figura 3.1 – Micrografias obtidas por SEM das várias amostras (1 a 9)

Tabela 3.2 – Tamanho médio de cristalite das amostras obtidos por LIBAD

Amostra	Tamanho médio de Cristalite
1	78 nm
2	86 nm
3	32 nm
4	78 nm
5	57 nm
6	71 nm
7	66 nm
8	57 nm
9	78 nm

Na figura 3.1 estão representadas as imagens de SEM, vista de topo, das várias amostras e na tabela 3-2 os respectivos tamanhos de cristalite obtidos por LIBAD. Através da figura 3.1 é possível ver que nenhuma das amostras apresenta uma estrutura tipicamente nanocristalina. Em vez disso, os filmes apresentam uma variedade de morfologias microcristalina com diferentes tamanhos de grão. Não obstante, a tabela 3.2 apresenta um tamanho médio de cristalite < 100 nm, ou seja nanocristalino. Isto é justificado pelo crescimento colunar típico dos filmes microcristalinos em que o tamanho da cristalite aumenta ao longo da espessura do filme. Desta forma, os resultados da tabela 2 englobam a contribuição de todo o filme e não somente da sua superfície.

A análise da secção transversal das amostras, permite obter o valor estimado para a espessura dos filmes depositados (1 a 9), esses dados encontram-se na tabela 3.3. Encontra-se também a respectiva taxa de crescimento em $\mu\text{m/h}$. Na figura 3.2 pode ser vista uma micrografia representativa da análise da secção transversal dos filmes de diamante onde é evidente a uniformidade dos filmes obtidos

Tabela 3.3 – Espessura do filme e respectiva taxa de crescimento

Amostra	Espessura de filme (μm)	Taxa de crescimento ($\mu\text{m/h}$)
1	6,75	2,25
2	0,9	0,30
3	2,36	0,79
4	0,8	0,26
5	5,4	1,80
6	0,38	0,13
7	4,2	1,40
8	1,17	0,39
9	2,18	0,73

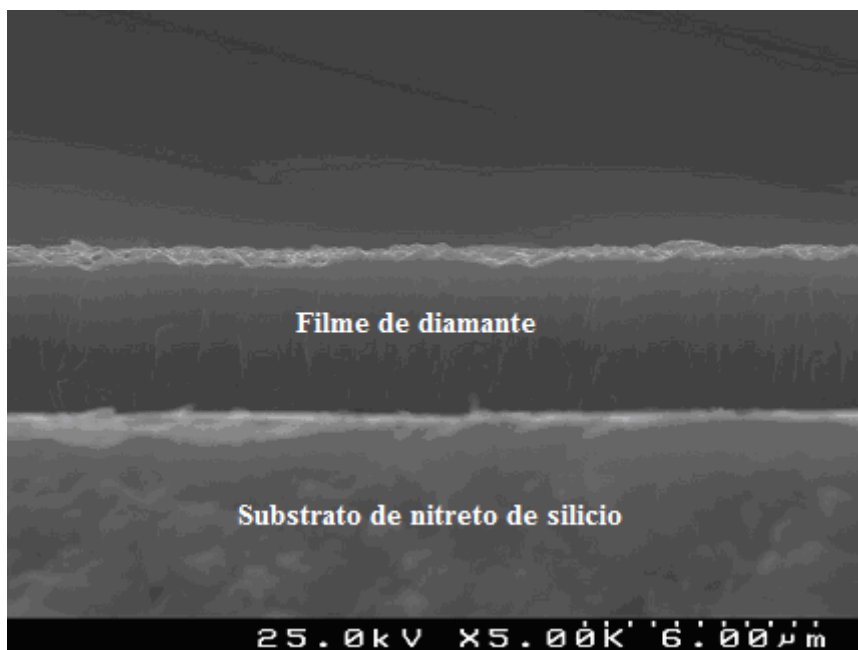


Figura 3.2 – Micrografia da secção transversal da amostra 7

2.1.2. Difracção de raio-X (DRX)

Na figura 3.3 e 3.4 é possível encontrar-se os espectros DRX das diversas amostras.

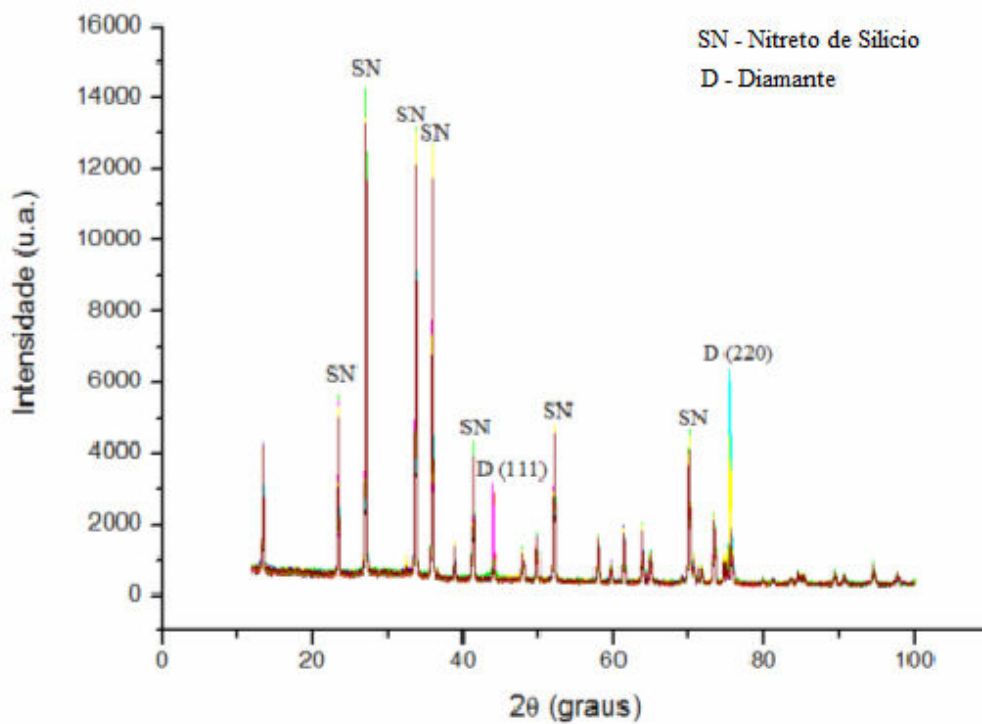


Figura 3.3 – Difractograma de raios-X típico das amostras (1 a 9)

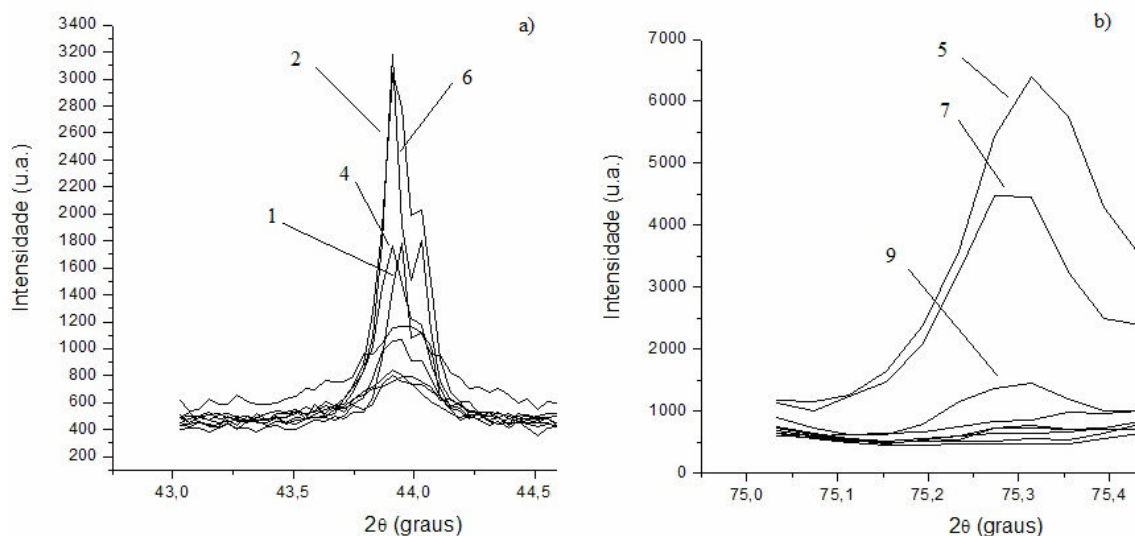


Figura 3.4 – Espectros DRX dos planos (111) (a) e (220) (b) da amostras 1 a 9

Na figura 3.3 verifica-se que os picos dominantes dos difractogramas, são correspondentes ao substrato de nitreto de silício. Existem ainda dois picos intensos associados aos planos (111) e (220) do diamante. Nos gráficos da figura 3.4 são apresentados estes picos para as amostras da tabela 3.1. Os dois picos de diamante presentes nas amostras estão de acordo com o que se encontra na literatura, ou seja o pico correspondente ao plano (111) encontra-se nos $2\theta = 43,9^\circ$ e aos $2\theta = 75,3^\circ$ encontra-se o pico do plano (220). É também possível verificar que quando o fluxo de árgon aumenta para 12 ml/min, a cristalinidade diminui, isto pode ser em parte justificado pela função do árgon em favorecer a re-nucleação e como consequência o aparecimento de grãos mais pequenos e o aumento de fases sp^2 [6, 7]. Este aumento de fases sp^2 é justificado pelo facto de existir maior quantidade de boro no reactor, o que se traduz numa maior quantidade de espécies CH_x na fase gasosa, e menor quantidade de átomos de hidrogénio, sendo assim o ataque às espécies de não-diamante é menor, havendo mais fases sp^2 [8]. Como já foi referido um maior fluxo de árgon vai se traduzir numa maior quantidade de boro no reactor, quando esta quantidade é muito elevada dá-se uma diminuição da qualidade cristalográfica e uma mudança nos planos de crescimento [8]. Outro factor para esta diminuição de cristalinidade é o aumento da pressão e da razão CH_4/H_2 , como é o caso da amostra 3. Tendo em conta as condições de deposição de cada amostra e os seus

difractogramas de raios-X é possível concluir que a pressão no reactor e a quantidade de CH_4 são fundamentais para o crescimento dos planos (111), planos esses em que se dá a incorporação preferencial do boro [9]. Sendo assim é possível concluir-se que a dopagem com boro é mais eficiente em condições de maior pressão e menor metano.

Analisando agora a tabela 3.3 e a figura 3.4, verifica-se que nos filmes mais espessos (o 5 e o 7) ocorre um crescimento preferencial dos planos (220) enquanto que para os filmes mais finos (2, 4 e 6) os planos (111) são dominantes. Esta observação pode ser explicada pelas condições de deposição: maior razão CH_4/H_2 e menor D para as amostras 5 e 7, e menor razão CH_4/H_2 e maior D para as amostras 2, 4 e 6. O comportamento aparentemente contraditório da amostra mais espessa (1) pode ser justificado pela menor razão CH_4/H_2 utilizada. Já o aparecimento dos planos (220) na amostra 9 é justificado quer pela aproximação aos filamentos quer pelo grande fluxo de Ar que fornece a quantidade de carbono necessária compensando assim o baixo fluxo de metano utilizado.

2.1.3. Espectroscopia Raman

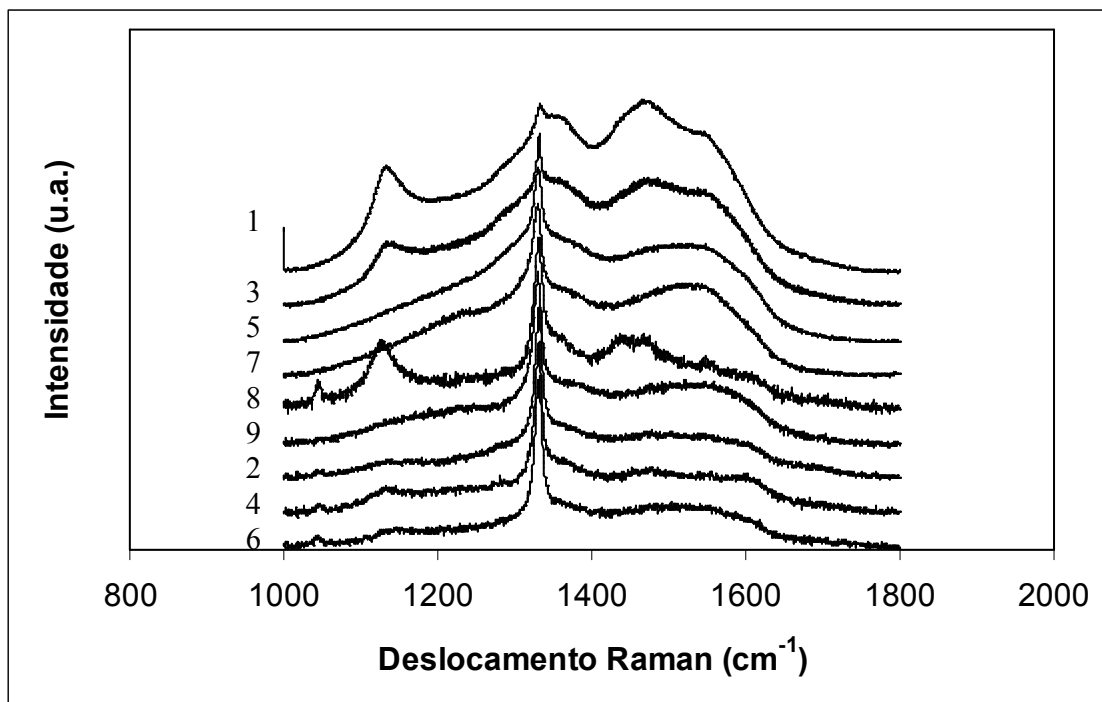


Figura 3.5 – Espectros Raman das amostras, 1 a 9.

Na figura 3.5 estão representadas as curvas Raman para as várias amostras. É possível distinguir dois tipos diferentes de espectros, um primeiro conjunto, formado pelas amostras 1, 3, e 8, onde os espectros são dominados por duas bandas bem definidas de *trans*-poliacetileno (TPA), aos 1133 cm^{-1} e aos 1460 cm^{-1} [10, 11]. Por outro lado existem as amostras 2, 4, 5, 6, 7 e 9, que apresentam uma quantidade reduzida de grafite (bandas D e G), sendo a banda dominante a do diamante, a cerca de 1332 cm^{-1} . No primeiro conjunto é ainda possível ver que a banda associada ao diamante (1332 cm^{-1}) é bastante larga. Estas amostras apresentam ainda duas bandas correspondentes à grafite, uma aos 1360 cm^{-1} (que corresponde à banda D, grafite desordenada) e outra a 1580 cm^{-1} (correspondente à banda G, grafite cristalina). Estas várias bandas são indicadoras da presença de fases sp^2 nos filmes, muito provavelmente nas fronteiras de grão.

Comparando as amostras 1, 6 e 8 obtidas com a mesma quantidade de CH_4 verifica-se que com o aumento da pressão, a quantidade de *trans*-poliacetileno (TPA) ($\sim 1133\text{ cm}^{-1}$ e 1460 cm^{-1}) baixa. Também se observa uma menor incorporação de fases gráficas é menor, isto é justificado pelo facto de pressões mais elevadas corresponderem a formação de menos fases sp^2 [12, 13, 14]. Na amostra 8 existe um pico a aproximadamente $1043,3\text{ cm}^{-1}$ que é correspondente ao substrato de nitreto de silício

Na tabela 3.4 apresentam-se os valores da figura de mérito (FOM – *figure of merit*) obtidos a partir da equação 2.4. A espectroscopia Raman é uma técnica essencialmente qualitativa contudo, através do valor de FOM é possível retirar conclusões quantitativas sobre a maior ou menor qualidade do filme de diamante CVD [15].

Tabela 3.4 – Valores de figura de mérito (*figure of merit* – FOM)

Amostra	FOM
1	0,2
2	8,7
3	1,7
4	7,5
5	2,9
6	10,4
7	3,3
8	9,3
9	7,5

A partir destes valores é possível quantificar a qualidade do diamante dos filmes obtidos. Assim de acordo com os valores da tabela 3.4 as amostras 2, 4, 6, 8 e 9 são as que

apresentam maior pureza da fase de diamante. Por outro lado os valores obtidos para as amostras 1, 3, 5 e 7 são significativamente inferiores (entre 3,3 vezes para a amostra 7 e 52 vezes para a amostra 1, comparativamente à amostra com melhor qualidade cristalina, a amostra 6)

2.2. Caracterização eléctrica

Na tabela 3.5 apresentam-se os valores da resistência eléctrica das amostras registados a 30°C e 50°C. Foi ainda calculada a constante B, característica do comportamento NTC dos diversos filmes, a partir da equação 1.4, valor este que traduz a capacidade de variação da resistência com a temperatura. Contudo, para além de se pretender obter um valor elevado para B, é igualmente importante analisar o resultado tendo em conta o valor da resistência eléctrica da amostra. Uma resistência elevada implica a aplicação de um potencial eléctrico mais alto para que pequenas variações de corrente possam ser facilmente registadas. Assim, a análise do valor de B deve também ter em consideração a resistência da amostra.

Tabela 3.5 – Valores de B retirados das medidas eléctricas realizadas a 30°C e 50°C

Amostra	t1 (°C)	t2 (°C)	R1 (Ω)	R2 (Ω)	B(K)
1	30	50	76539,98	66894,63	660
2	30	50	39387,46	34167,01	696
3	30	50	113800,30	101839,90	544
4	30	50	4743,11	4465,22	296
5	30	50	1469,64	1340,44	451
6	30	50	45546,67	39514,44	696
7	30	50	355,77	338,15	249
8	30	50	55083,17	49896,40	484
9	30	50	1466,77	1347,76	414

Verifica-se que as amostras que apresentam valor de B mais elevado são a 1, 2 e 6. Contudo, a amostra 1 apresenta a resistência eléctrica mais elevada das três. Esta diferença pode ser justificada pela microestrutura da amostra 1: por um lado a DRX evidencia menor cristalinidade, com a diminuição da intensidade dos planos (111); por outro, a espectroscopia Raman prova a incorporação de maior percentagem de fases de carbono sp^2 com um valor de FOM bastante baixo. Relativamente às amostras 2 e 6, o aumento das

fases de diamante relativamente as fases não-diamante e o crescimento preferencial dos planos (111), planos estes que favorecem a incorporação do boro em lugares substitucionais da rede [9] justificam a maior eficiência da dopagem e consequentemente um valor de B mais elevado:-

Relativamente às amostras que apresentam menor resistência eléctrica (5, 7 e 9) são também as que apresentam os valores de B mais baixos. Este comportamento poderá estar relacionado com as próprias condições de deposição que favorecem o crescimento dos planos (220) em detrimento dos planos (111). Ao mesmo tempo, o aumento das fases de carbono sp^2 , justificada pela maior quantidade de dopante, [8] observada nos espectros Raman, poderá justificar o aumento da condução eléctrica através das fronteiras de grão em detrimento da condução em volume, justificando desta forma uma diminuição do B.

Analisando agora a tabela 3.2 e a tabela 3.5, constata-se que não existe uma relação evidente entre a espessura do filme e o valor de B: com espessuras muito diferentes, caso das amostras 1 e 2, apresentam-se valores de B semelhantes.

2.3. Análise Taguchi

Após a elaboração da tabela Taguchi (tabela 3.1) é necessário conhecer a contribuição de cada parâmetro de deposição nas características mais relevantes das amostras, nomeadamente a resistência e o factor B. Primeiro realizou-se o gráfico presente na figura 3.6, que foi obtido através de uma medida estatística chamada de quociente de sinal de ruído (S/N) que se pretende maximizado. Este valor é dependente da qualidade da característica em análise [15], Este quociente permite encontrar os parâmetros que permitem maximizar, minimizar ou centrar o resultado, como já foi dito sempre dependendo da característica em análise [16]. O resultado desta análise está na figura 3.6.

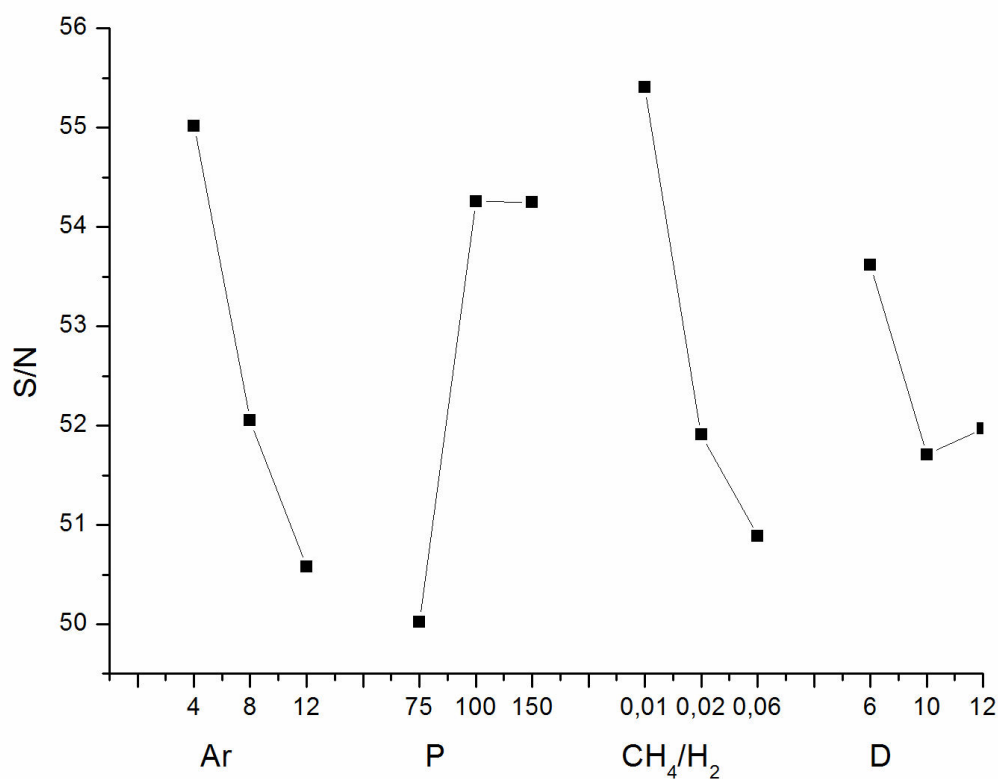


Figura 3.6 – Análise estatística de sinal/ruído para as várias condições de deposição

De seguida analisou-se a influência dos parâmetros de deposição na resistência e valor de B através de uma análise estatística das tabelas 3.1 e 3.5. Na figura 3.7 é dado um exemplo do estudo estatístico efectuado, no qual é estudado a influência dos factores e níveis no parâmetro X.

	A	B	C	D	Parâmetro X
I	1	1	1	1	4
II	1	2	2	2	3
III	1	3	3	3	1
IV	2	1	2	3	2
V	2	2	3	1	4
VI	2	3	1	2	7
VII	3	1	3	2	3
VIII	3	2	1	3	5
IX	3	3	2	1	2

	A	B	C	D
1	2,67	3,00	5,33	3,33
2	4,33	4,00	2,33	5,00
3	3,33	3,33	2,67	2,67

Figura 3.7 – Exemplo do estudo estatístico realizado no âmbito da análise Taguchi.

A influência do factor A e nível 1 para o parâmetro X é dado pela média aritmética dos valores do nível 1 no parâmetro A. Este procedimento é realizado de igual forma para todos os níveis e parâmetros. Especificando este exemplo, na tabela 3.1 cada condição de deposição é um factor, a série de amostra foi dividida nos três níveis e o parâmetro a estudar foi o valor de B e a resistência. Mais uma vez o valor mais elevado é o melhor. Os valores obtidos deste estudo estão presentes no gráfico da figura 3.8.

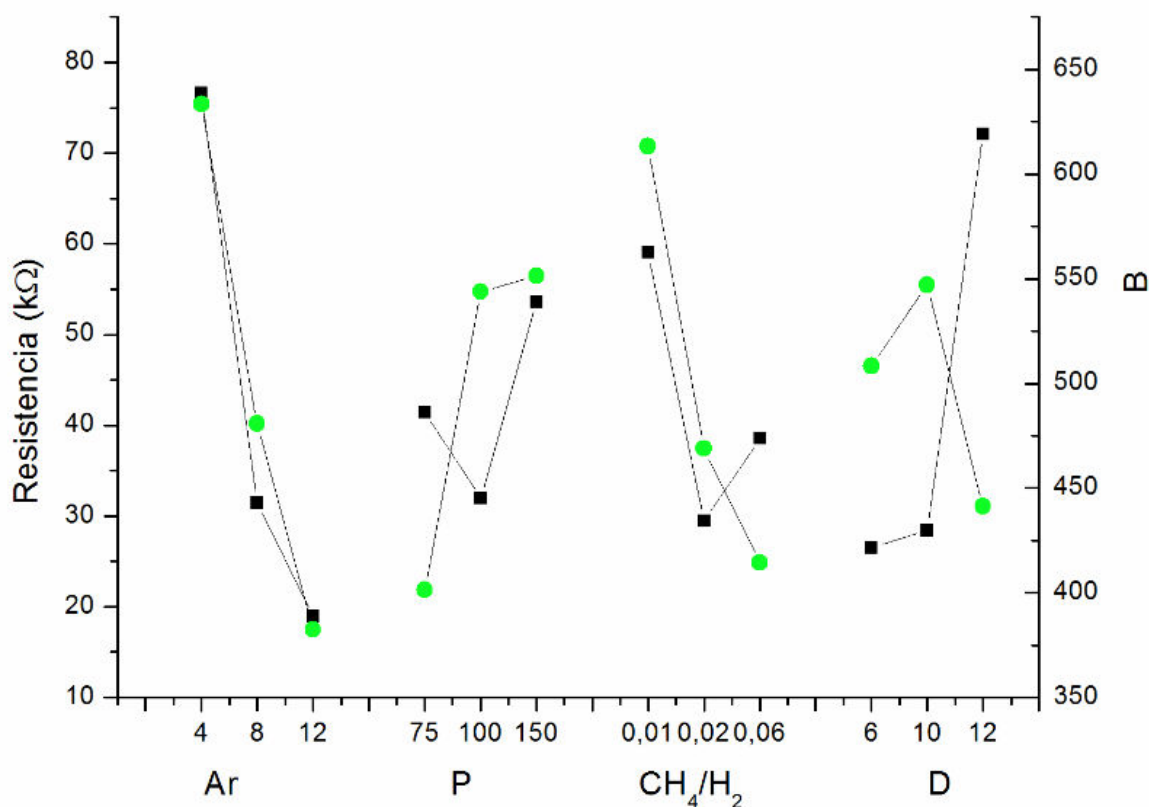


Figura 3.8 – Gráfico final da análise da tabela Taguchi em termos de resistência (quadrados) e valor de B (círculos)

Analisando a figura 3.8, é possível definir quais as condições de deposição (fluxo de argon e CH₄, pressão e distância do filamento ao substrato) mais favoráveis a originarem filmes com resistência mais baixa e valores de B mais elevados. De acordo com a figura 3.8, fluxos de argon de 4 ml/min, razões de CH₄/H₂ entre os 0,02 e os 0,05, pressões de 75 mbar e 100 mbar, e uma distância de 10 mm ao filamento, são à partida as condições mais favoráveis para a deposição de filmes com as características pretendidas.

Partindo daqui é possível explorar novas condições até se obter o comportamento termistor desejado, pois o intervalo de opções é mais pequeno.

3. Termistores de diamante

O passo seguinte consiste em criar dois dispositivos termistores com base em filmes de diamante, utilizando as condições de deposição optimizadas. A tabela 3.6 evidencia os parâmetros utilizados na criação das superfícies de diamante nestes dispositivos.

Tabela 3.6 – Condições de deposição das duas amostras finais

Amostra/composição	Ar (ml/min)	H ₂ (ml/min)	CH ₄ /H ₂	P (mbar)	t (h)	B/C (ppm)
T1	5	100	3	100	3	10000
T2	5	100	5	75	3	10000

3.1. Calibração

Foram obtidas curvas de calibração (resistência em função da temperatura) dos dois termistores de diamante (T1 e T2) e de um termistor comercial (TC) de 10 K Ω , ilustrados na figura 3.9. As curvas de calibração apresentadas no gráfico da figura 3.10 foram obtidas através de leitura de um termopar do tipo K, colocado em gelo, e aquecido até 50°C. Foram registados os valores de resistência em intervalos de 0,1 °C.



Figura 3.9 – Termistor comercial (TC) a), e os termistores de diamante (T1 e T2) b) e c)

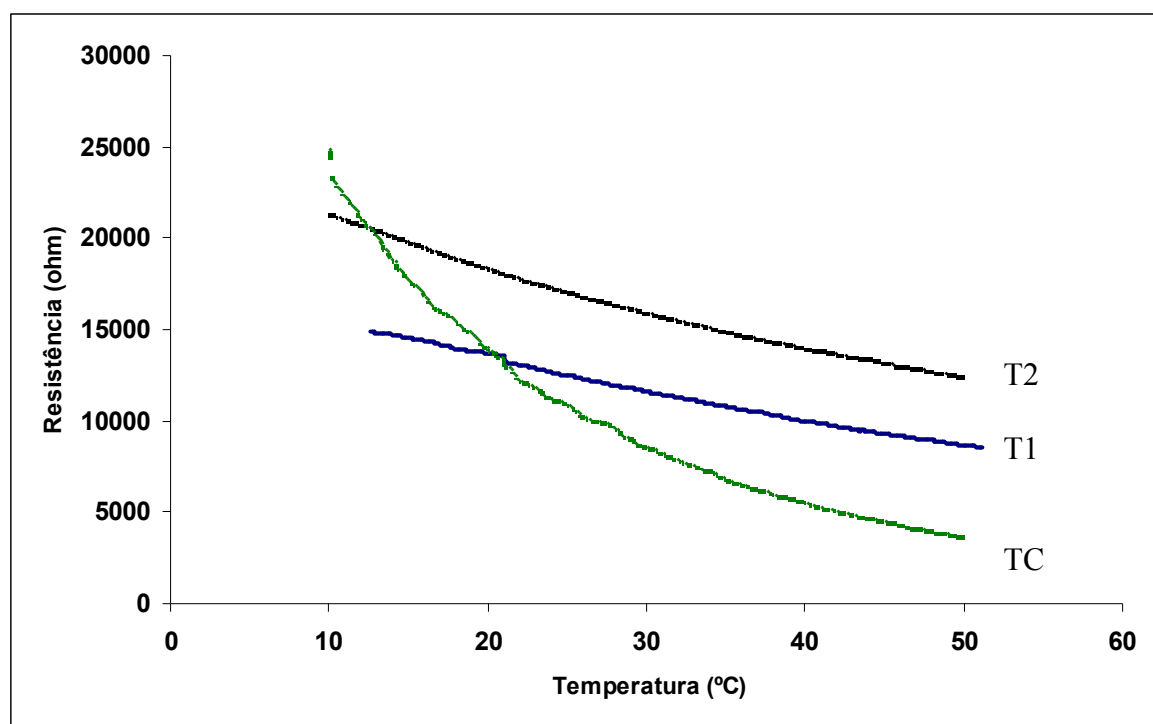


Figura 3.10 – Curva de calibração da amostra T1, T2 e TC

Analisando este gráfico, é possível retirar algumas conclusões: entre elas o valor de B que se encontra na tabela 3.7. Os ensaios realizados na gama de temperatura entre os 30°C e os 50°C permitem obter o valor de B para essa mesma gama de temperatura.

Tabela 3.7 – Valores de B retirados de medidas eléctricas entre os 30°C e os 50°C

	t1 (°C)	t2 (°C)	R1 (Ω)	R2 (Ω)	B(K)
T1	30	50	11606	8657,82	1435
T2	30	50	15892,44	12364,14	1230
TC	30	50	8498,66	3601,84	4205

O termistor comercial apresenta uma variação de resistência eléctrica mais elevada, e consequentemente um valor de B maior que os termistores T1 e T2. Comparando o valor de B obtido para T1 e T2 com o da série inicial de amostras (1 a 9) é evidente uma melhoria significativa do parâmetro B. Assim as condições de deposição utilizadas na deposição destas superfícies foram significativamente melhoradas como resultado do estudo efectuado pelo método Taguchi

3.2. Testes *in vitro*

Foram realizados testes *in vitro* com recurso a um dente de porco nos quais se registou o tempo que cada termistor demorava a realizar ciclos de aquecimento e arrefecimento. Os resultados estão nas figuras 3.11, 3.12 e 3.13.

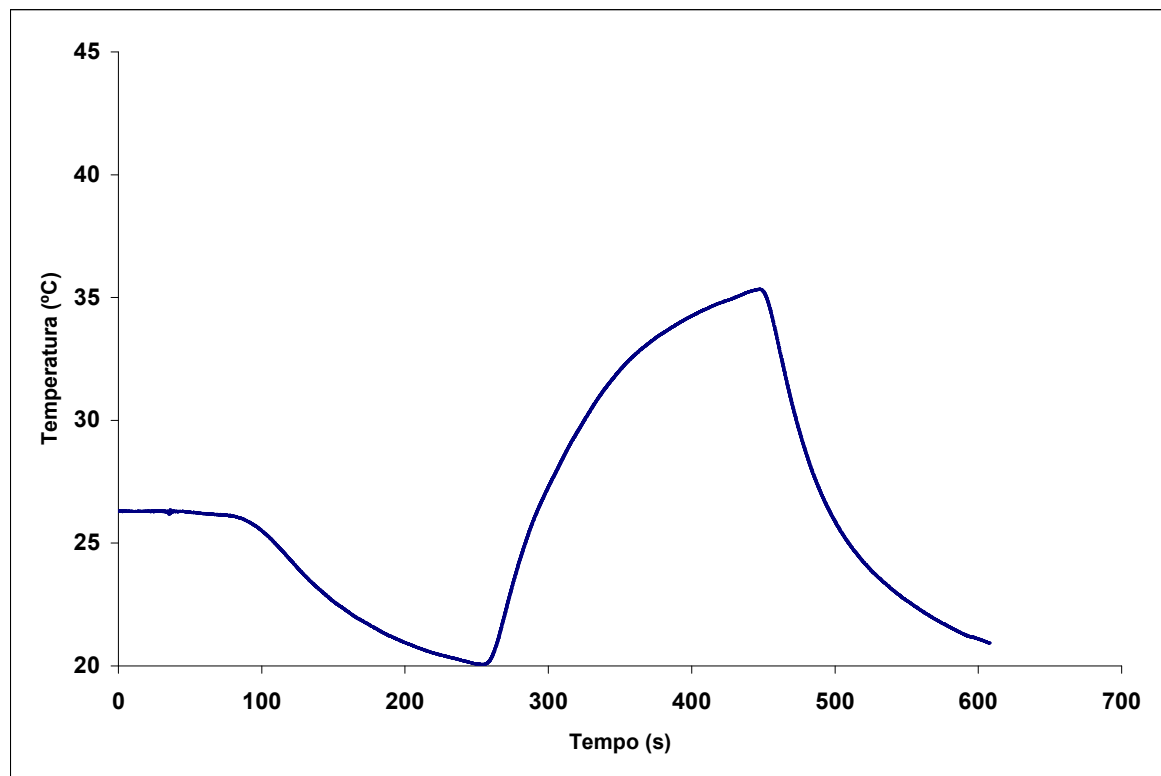


Figura 3.11 – Curva temperatura vs tempo para a amostra T1

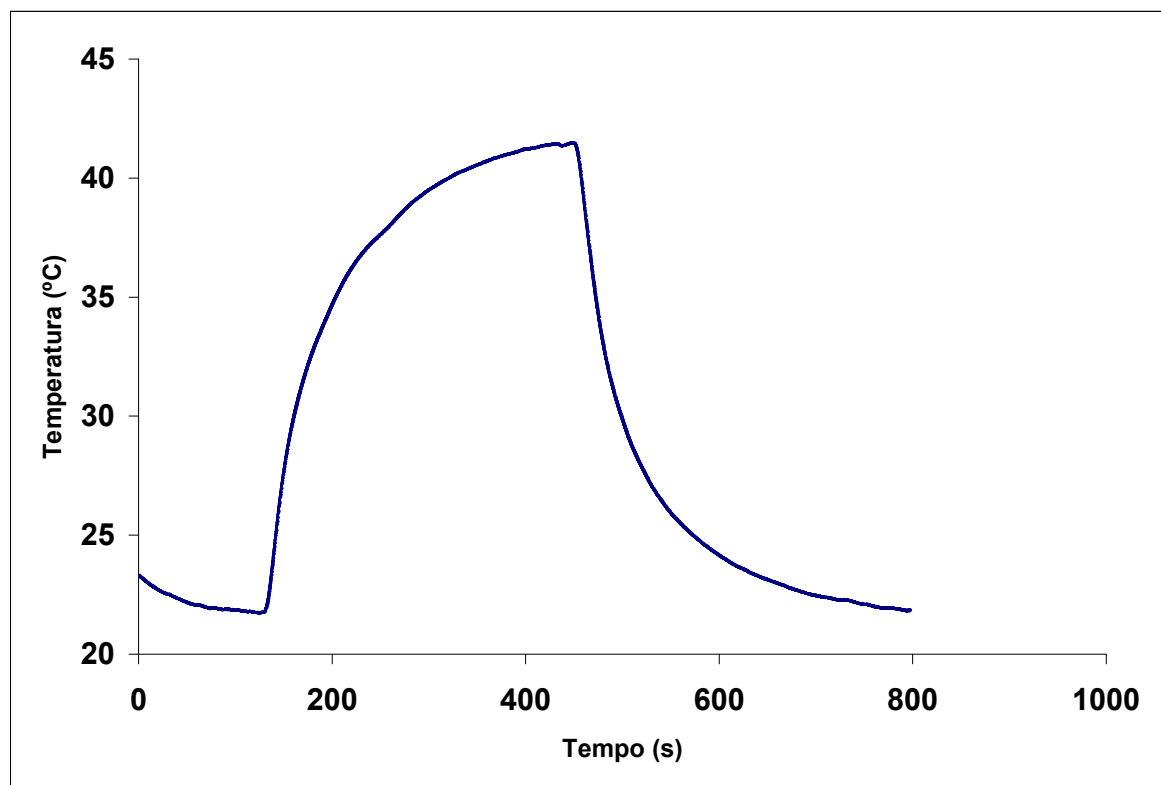


Figura 3.12 – Curva temperatura vs tempo para a amostra T2

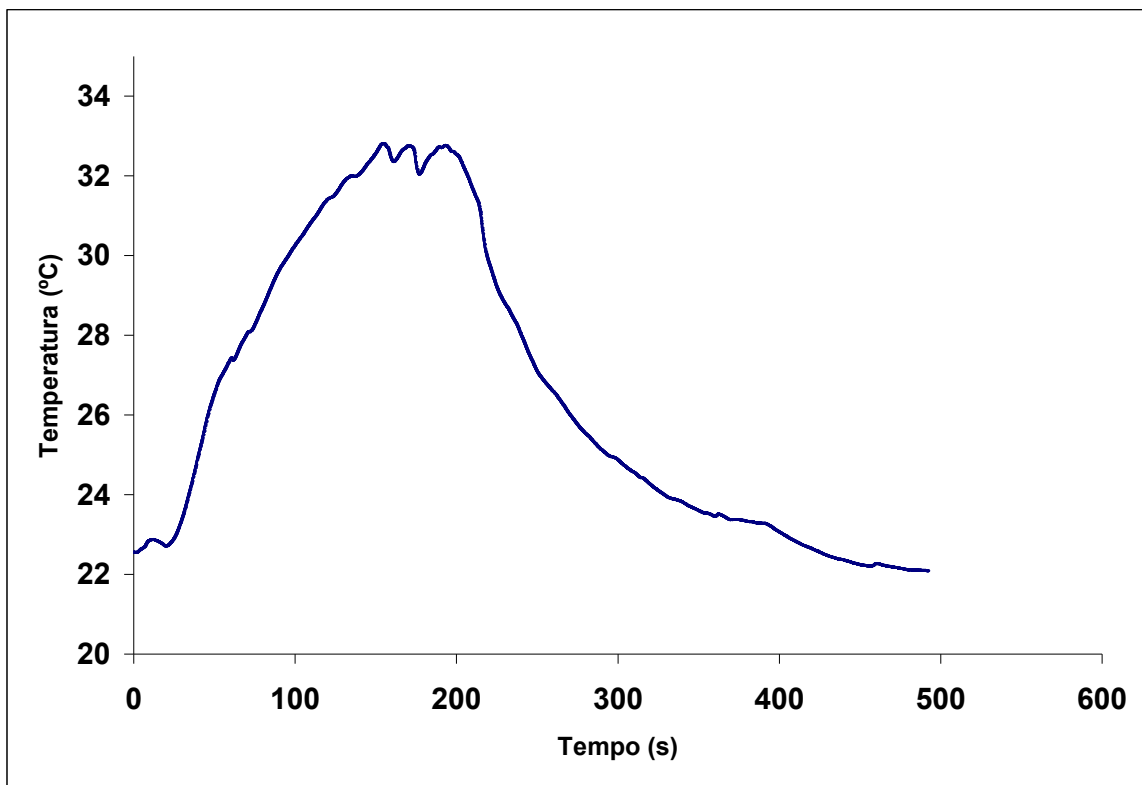


Figura 3.13 – Curva temperatura vs tempo para o termistor comercial (TC)

A análise feita às respostas temporais dos vários termistores (T1, T2 e TC) submetidos a estímulos térmicos sucessivos e alternados (ciclos de aquecimento e arrefecimento) evidenciam a inércia térmica dos termistores. Verifica-se que os termistores de diamante (T1 e T2) apresentam um desempenho melhor do que o termistor comercial no sentido de apresentarem tempos de resposta mais rápidos. Num intervalo de temperaturas entre os 24°C e os 32°C. O termistor, T1, apresenta um tempo de aquecimento de ~71 segundos, o termistor, T2, um tempo de ~34 segundos, e o termistor comercial, TC, um intervalo de tempo de ~104 segundos. Isto traduz uma diminuição de tempo de resposta em de cerca de 31% e 67% para o T1 e T2 respectivamente. Já no arrefecimento, o T1 demora cerca de ~59 segundos, o T2 ~120 segundos e o TC ~222 segundos, a fazer o ciclo no intervalo de temperaturas acima descrito. Isto significa um decréscimo de tempo de resposta em cerca de 77% e 46% para o T1 e o T2 respectivamente. Sendo assim, o termistor T1 apresenta-se com um tempo de resposta menor no arrefecimento, ao passo que o termistor T2 apresenta um tempo de resposta menor no aquecimento.

O comportamento do TC é mais inconstante ao longo do tempo, sendo possível ver bastantes flutuações e variações que não se verificam nos outros dois dispositivos. Estas variações verificam-se maioritariamente para temperaturas acima dos 32 °C, revelando a menor sensibilidade do termistor TC acima desta temperatura. No ciclo de arrefecimento verifica-se uma variação na curva a uma temperatura de aproximadamente 23 °C, e no ciclo de aquecimento existe uma alteração da forma da curva a 30,5 °C.

Os termistores T1 e T2, desenvolvidos no âmbito deste trabalho, devido à sua precisão, permitem fazer um diagnóstico bastante indicativo da recuperação da temperatura do dente e assim conhecer o seu estado de vitalidade.

Referencias bibliográficas do capítulo 3

- [1] B. A. Kondur, A. H. Ucisik, “Application of Taguchi Method on the improvement of haemodialysis quality”, Biomedical Engineering Days, 1998. Proceeding of the 1998 2nd International Conference, Istanbul (1998) 128
- [2] P.W. Mason, P.S. Prevéy, J Materials Engineering and Performance 10 (2001), 14
- [3] I. Turkmen, R. Gul, K.C. Çeli, R. Demirboga, Civil Engineering and Environmental Systems, 20 (2) (2003), 105
- [4] S.H. Lee, et al., Int. J. Prod. Res. 41 (3) (2003), 497
- [5] M. Muzammil, P.P. Singh, F. Talib, Quality Engineering 15 (3) (2003), 351
- [6] Y.F. Zhang, F. Zhang, Q.J. Gao, X.F. Peng, Z.D. Lin, Diam. Relat. Mater. 10 (2001) 1523.
- [7] M. Amaral, A.J.S. Fernandes, M. Vila, F.J. Oliveira, R.F. Silva, Diam. Relat. Mater. 15 (2006) 1822.
- [8] Z.L. Wang, C. Lu, J.J. Li, C.Z. Gu, Diam. Relat. Mater. 18 (2009) 132
- [9] P. Wurzinger, P. Pongratz, P. Hartmann, R. Haubner, B. Lux, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 763
- [10] A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 63 (2001) 121405(R).
- [11] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, B. Günther, Carbon 42 (2004) 911.

[12] M. Amaral, F.J. Oliveira, M. Belmonte, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, R.F. Silva, Diam. Relat. Mater. 13 (2004) 643.

[13] J.J. Wu, F.C.N. Hong, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 185.

[14] L.L. Connell, J.W. Fleming, H.N. Chu, D.J. Vestyck Jr, E. Jensen, J.E. Butler, J. Appl. Phys. 78 (1995) 3622.

[15] S. M. Leeds, T. J. Davis, P. W. May, C. D. O. Pickard, M. N. R. Ashfold, Diam. Relat. Mater. 7 (1998) 233.

[16] N. Moita “Implementação do método Taguchi e análise de experiências na fase de testes de moldes para injeção de plásticos” Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa (2007)

Capítulo 4

Conclusões

Neste trabalho foram produzidos e testados termistores baseados em filmes de diamante CVD dopado com boro para medicina dentária nomeadamente como um sensor de temperatura para ajuda ao diagnóstico da vitalidade dos dentes. Utilizou-se a técnica de deposição química em fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD) para a deposição dos revestimentos em substratos de um cerâmico à base de nitreto de silício (Si_3N_4).

A análise microestrutural da superfície dos filmes produzidos mostra que estes apresentam grande variedade morfológica e diferentes tamanhos de grão apresentando um crescimento colunar típico de filmes microcristalinos. Também as taxas de deposição são bastantes variadas, concluindo-se que as condições de deposição têm bastante influência nestes factores.

A difracção de raios-X (DRX) comprova a cristalinidade do diamante, obtido para as diversas condições de crescimento. O aumento da quantidade de árgon diminui a cristalinidade do filme enquanto que o aumento da pressão e a diminuição da razão CH_4/H_2 são condições fundamentais para o crescimento dos filmes de diamante segundo o plano (111). Verifica-se que a incorporação de boro é mais eficiente nestas condições. Nos filmes com maior espessura o crescimento dá-se preferencialmente segundo o plano (220) devido à grande razão CH_4/H_2 que se traduz numa maior quantidade de espécies activas, e à pequena distância entre os filamentos e o substrato, o que vai aumentar a taxa de deposição.

Todas as amostras produzidas apresentam também fases não cristalinas, como o *trans*-poliacetileno (TPA) e ainda fases grafiticas cristalinas e desordenadas, identificadas por espectroscopia Raman. O aumento da pressão permite minimizar a formação destas fases nos filmes.

A baixa cristalinidade dos filmes de diamante CVD, a diminuição dos planos (111), a incorporação crescente de fases sp^2 , originam um baixo valor de FOM, levando ao aumento da resistência eléctrica dos filmes. Uma maior cristalinidade, aumento das fases de diamante relativamente às não-diamante e o crescimento preferencial segundo os planos (111) leva a uma melhor incorporação de boro e como consequência uma menor resistência eléctrica (39387,46 Ω para a mostra 2 e 45546,67 Ω para a mostra 6) e um maior valor de B (696 para ambas as amostras). A condução preferencial através das fronteiras de grão resulta em amostras com baixa resistência e baixo valor de B.

O método de análise de Taguchi realizado neste trabalho permitiu otimizar os parâmetros de deposição de filmes de diamante CVD. Os resultados possibilitaram a produção de dois termistores com características eléctricas e biomecânicas compatíveis com a sua utilização no corpo humano.

Os testes realizados, *in vitro*, aos dois termistores de diamante, demonstraram uma redução significativa nos tempos de resposta, relativamente a um termistor comercial. Este aspecto é bastante importante na análise da vitalidade do dente, pois é exactamente esse tempo de resposta que é analisado pelo médico dentista, e quanto mais rápida e precisa for a resposta do dispositivo, melhor é o diagnóstico. De salientar também que ambos os termistores aqui desenvolvidos são mais precisos do que o termistor comercial utilizados, visto que apresentam menos flutuações e variações no tempo de resposta.

Estas conclusões confirmam a aplicabilidade de termistores de diamante na biomedicina, mais precisamente na medicina dentária, levando a melhorias significativas no diagnóstico de vitalidade dos dentes.

Em relação ao trabalho futuro, este passa pela minaturização do dispositivo, idealmente incorporado num sistema de transmissão de dados sem fio (wireless) e pela realização de testes *in vivo*.